12 MN

Messung der elastischen und unelastischen Elektronen-Streuintensitäten im Debye-Scherrer-Diagramm dünner Aluminiumfolien mit einer Gegenfeldanordnung

von

GERHARD MEYER

1960

MESSUNG DER ELASTISCHEN UND UNELASTISCHEN ELEKTRONEN-STREUINTENSITÄTEN IM DEBYE-SCHERRER-DIAGRAMM DÜNNER ALUMINIUMFOLIEN MIT EINER GEGENFELDANORDNUNG

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT HAMBURG

vorgelegt von

GERHARD MEYER
aus Hamburg

Hamburg
1960

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Genehmigt von der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg

auf Antrag von Herrn Professor Dr. H. Raether

Hamburg, den 7. Dezember 1960

Professor Dr. E. Otremba
Dekan

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

I N H A L T.

Seite

A. Einleitung 3

B. Theoretische Übersicht

I. Die verschiedenen Streuprozesse 4

II. Die kinematische Streutheorie 8

III. Die Breite der Debye-Scherrer-Ringe 13

IV. Dynamische Intensitätseffekte 16

V. Die unelastische Streuung 19

C. Problemstellung und
Beschreibung der Messungen

I. Problemstellung 21

II. Der Streukörper 23

III. Die Messungen und das Auswerteverfahren 26

D. Ergebnisse

I. Übersichtsdiagramm und Energiespektren. 28

II. Absolute Messungen. 29

III. Die relativen Ringintensitäten. 35

a) Vergleich mit der kinematischen Streuformel . .35

b) Dynamische Effekte. 38

c) Die Höhen der Peaks 42

IV. Fehlerquellen 44

V. Ringbreiten und Kristallitgröße 50

VI. Der kontinuierliche Untergrund. 53

VII. Die unelastische Streuung 55

E. Zusammenfassung der Ergebnisse 59

Literaturverzeichnis 61

A. E I N L E I T U N G.

Durch die Entdeckung der Wellennatur des Elektrons wurde prinzipiell die Möglichkeit gegeben, die Röntgenstrahl - Untersuchungen der atomaren Struktur der Materie durch Anwendung einer neuen Methode zu ergänzen. Die Elektronen des gebräuchlichen Energiebereichs von einigen zehn keV unterscheiden sich nämlich von den Röntgenquanten gleicher Energie durch die erheblich stärkere Wechselwirkung mit der Materie und die Ablenkbarkeit in elektrischen und magnetischen Feldern. Daraus ergibt sich im Unterschied zu den Röntgenstrahlen einerseits z. B. die Möglichkeit, geringe Substanzmengen in Form von dünnen Schichten (auch Oberflächen) durch Interferenzen zu untersuchen, andererseits konnte durch Anwendung elektromagnetischer Linsen das Gebiet der Mikroskopie bei kleinen Wellenlängen erschlossen werden.

Die starke Wechselwirkung zwischen Elektron und Streukörper bringt nun aber den großen Nachteil mit sich, daß der Streuprozeß theoretisch nur unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen behandelt werden kann. Eine weitere Komplizierung kommt durch die starke unelastische Streuung hinzu.

Die wellenkinematische Theorie beschränkt sich daher auf die Behandlung der kohärenten elastischen Streuung, und die Intensität des Streudiagramms wird unter der Annahme berechnet, daß die Streuwelle schwach ist im Vergleich zur einfallenden Welle. Unter diesen Voraussetzungen ist die Intensitätsverteilung im Streubild eines Kristalls unmittelbar aus der Fourier-Transformierten des Kristallpotentials zu entnehmen.

Wegen der Einfachheit dieses Ergebnisses wird die kinematische Theorie im allgemeinen der Strukturforschung zugrundegelegt. Durch die genannten Voraussetzungen ist aber natürlich der Anwendungsbereich begrenzt und die theoretische Bestimmung dieser Grenzen macht erhebliche Schwierigkeiten, weil dazu prinzipiell eine Theorie benötigt wird, die ohne diese Voraussetzungen auskommt. Man müßte also berücksichtigen, daß durch unelastische

Streuprozesse Elektronen des Primärstrahls und der gebeugten Strahlen ihre Richtung und Energie ändern, und es müssen sogenannte dynamische Effekte in Rechnung gestellt werden, d. h. daß in dickeren Kristallen starke Interferenzstrahlen entstehen, die einerseits den Primärstrahl schwächen, andererseits zur Entstehung sekundärer Interferenzstrahlen führen.

Das Ziel der hier beschriebenen Messungen war es nun, den Einfluß dieser Effekte experimentell zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde die Elektronenstreuverteilung einer Substanz mit bekannter Struktur - polykristallines Aluminium - mit einer Gegenfeldanordnung eingehend untersucht. Um den Einfluß der unelastischen Streuung zu bestimmen, wurden dabei elastisch und unelastisch gestreute Elektronen getrennt voneinander gemessen, und zur Untersuchung der dynamischen Effekte wurden die Parameter Kristalldicke und Elektronenenergie variiert.

Bevor jedoch Experimente und Ergebnisse ausführlich beschrieben werden, soll zunächst ein kurzer Überblick über die theoretischen Vorstellungen zur Elektronenstreuung in dünnen Festkörperschichten gegeben werden, um sowohl die Problemstellung klarer formulieren zu können als auch die Interpretation der Meßergebnisse vorzubereiten.

B. THEORETISCHE ÜBERSICHT.

I. Die verschiedenen Streuprozesse.

Die strenge quantentheoretische Behandlung der Elektronenstreuung an festen Körpern erfordert die Lösung eines Vielkörperproblems. Eine vereinfachende Theorie wird dadurch ermöglicht, daß man getrennt voneinander einerseits die Streuung eines einfallenden Elektrons bei festem Gitterpotential - die elastische Streuung - und andererseits die Wechselwirkung zwischen dem einfallenden und den Gitterelektronen, bei der quantenhaft Energie ausgetauscht wird, - die unelastische Streuung - betrachtet.

Wenn man dann annimmt, daß jedes einfallende Elektron unabhängig von seiner Vorgeschichte (in der Folie) elastische und unelastische Streuprozesse mit gewissen Wahrscheinlichkeiten erleidet, kann eine statistische Behandlung der Mehrfachstreuung durchgeführt werden [1)2)].

Eine derartige vereinfachte halbklassische Behandlung der Streuanteile einer polykristallinen Folie soll hier kurz angegeben werden, und zwar betrachten wir nur die über alle Winkel integrierten Streuintensitäten.

Es zeigt sich (Abschnitt D VI), daß man im Fall des Al zur Interpretation der Experimente drei verschiedene und unterscheidbare Streuprozesse anzunehmen hat:

a) Die elastische Streuung im kristallinen Aluminium,
b) die elastische Streuung an amorphen Bestandteilen der Folie (Oxyd, Gitterfehler o. ä.),
c) die unelastische Streuung in einem beliebigen Teil der Folie.

Das Streudiagramm einer Folie, in der sich nur elastische Streuprozesse abspielen können, besteht aus einer Überlagerung der scharfen Ringe (a) und eines breiten Untergrundes (b). Diese beiden Streuanteile sind also phänomenologisch voneinander zu unterscheiden. Kommt noch die Möglichkeit der unelastischen Streuung (c) hinzu, so werden die Verhältnisse insofern verwischt, als auch ursprünglich in Primärstrahl- oder Interferenzrichtung befindliche Elektronen durch nachfolgende unelastische Streuung in den Untergrund umgelenkt werden können. Da durch Anwendung von Energieanalysatoren jedoch alle unelastisch gestreuten Elektronen aus dem Streudiagramm abgetrennt werden können, läßt sich eine dem rein elastischen Streudiagramm ähnelnde Verteilung messen, die wir "gefiltertes" Diagramm nennen.

Weil die Richtungsverteilung in gefilterten Diagrammen nicht durch gemischte unelastisch - elastische Mehrfachstreuung modifiziert ist, liegt es nahe, solche gefilterten Diagramme anstelle der unzugänglichen rein elastischen Streuverteilung zu untersuchen. Um das zu rechtfertigen, muß jedoch die Frage

geklärt werden, ob in allen Streurichtungen die abgefilterte und die verbleibende Intensität einander proportional sind (Abschnitt D VI).

In gefilterten Diagrammen kann wieder die Trennung der Streugruppen (a) und (b) durchgeführt werden, nur sind natürlich deren Gesamtintensitäten durch das Abtrennen der unelastisch gestreuten Elektronen vermindert.

Um diese Verhältnisse, die durch das Auftreten von Mehrfachstreuprozessen noch verwickelter werden, wenigstens für ein einfaches Beispiel quantitativ zu beschreiben, nehmen wir an, daß in der Folie die drei Streuprozesse unabhängig voneinander geschehen, und daß alle Elektronen die gleichen Weglängen d_a bzw. d_b im kristallinen bzw. amorphen Teil der Folie zurücklegen - eine sicherlich schwer zu erfüllende Homogenitätsforderung an die Folie. Die Weglänge d_c im unelastisch streuenden Bereich ist dann ebenfalls für alle Elektronen die gleiche *).

Den Quotienten aus diesen Weglängen und den zugehörigen mittleren freien Weglängen Λ_i , i = a, b, c, nennen wir die zugehörige Stoßwahrscheinlichkeit $\sigma_i = \frac{d_i}{\Lambda_i}$ für die Folie bei dem jeweiligen Streuprozeß.

Die Wahrscheinlichkeit $W(\ell,m,n)$ dafür, daß ein Elektron in der Folie ℓ-mal den Stoß (a), m-mal den Stoß (b) und n-mal den Stoß (c) erlitten hat, ergibt sich dann aus dem Produkt dreier Poisson - Verteilungen:

$$W(\ell,m,n) = e^{-(\sigma_a+\sigma_b+\sigma_c)} \frac{\sigma_a^{\ell}\cdot\sigma_b^{m}\cdot\sigma_c^{n}}{\ell!\; m!\; n!} \qquad (1)$$

Ein Streudiagramm, aus dem alle unelastisch gestreuten Elektronen abgetrennt worden sind, enthält daher insgesamt

$$\sum_{\ell,m=0}^{\infty} W(\ell,m,0) = e^{-\sigma_c} \qquad (2)$$

der einfallenden Elektronen. Diese sind noch in folgende Streugruppen aufzuteilen:

*) Später werden diese Weglängen als Schichtdicke aufgefaßt.

1) Der Primärstrahl, der alle ungestreuten Elektronen enthält:

$$W_{gef,primär} = W\,(0,0,0) = e^{-(\sigma_a+\sigma_b+\sigma_c)} \qquad (3)$$

2) Die Ringe, in denen nur die einmal im kristallinen Teil der Folie und sonst ungestreuten Elektronen enthalten sind:

$$W_{gef,Ringe} = W\,(1,0,0) = \sigma_a e^{-(\sigma_a+\sigma_b+\sigma_c)} \qquad (4)$$

3) Der Untergrund. Dieser enthält die in der amorphen Schicht ein- oder mehrfach gestreuten Elektronen und die mehrfach im kristallinen Schichtteil gestreuten Elektronen. Letztere ergeben allerdings in unseren Experimenten keinen wesentlichen Beitrag, so daß von der Diskussion der Enveloppen hier abgesehen werden kann.

$$W_{gef,\,Untergr.} = e^{-\sigma_c} - W_{gef,primär} - W_{gef,\,Ringe} \qquad (5)$$

Experimentell können die Wahrscheinlichkeiten $W_{gef,primär}$, $W_{gef,Ringe}$ und $W_{gef,Untergr.}$ bestimmt werden, indem man die auf die Folie treffende Intensität I_o und im gefilterten Streudiagramm die Primärstrahlintensität $I_{gef,primär}$, die Gesamtintensität aller Ringe $I_{gef,Ringe}$ und die gesamte Untergrundintensität $I_{gef,Untergr.}$ mißt. Man erhält dann die Streuquerschnitte aus den folgenden Gleichungen:

$$\sigma_a = \frac{I_{gef,Ringe}}{I_{gef,primär}}$$

$$\sigma_a + \sigma_b = \ln \frac{I_{gef.prim}+I_{gef,Ringe}+I_{gef,Untergr.}}{I_{gef,primär}} \qquad (6)$$

$$\sigma_a + \sigma_b + \sigma_c = \ln \frac{I_o}{I_{gef,primär}}$$

Hieraus ersieht man das folgende:

1) Zur Bestimmung der absoluten Streuwahrscheinlichkeit für eine Folie genügen die Daten, die man aus einem gefilterten Diagramm (einschließlich Primärstrahl) entnehmen kann. (Wegen der Komplizierung der Verhältnisse durch die unelastische Streuung ist das ungefilterte Diagramm sogar ungeeignet für derartige Messungen.)
2) Zur Messung der elastischen Streuwahrscheinlichkeiten σ_a und σ_b ist es notwendig, die entsprechenden Streuintensitäten mit der Intensität $I_{primär}$ des Primärstrahls hinter der Folie zu vergleichen. Es ist nicht nur unnötig, sondern sogar falsch, die einfallende Intensität I_o zu benutzen. Da I_o und $I_{primär}$ sich oft um einen Faktor 10 oder mehr unterscheiden, ist diese Feststellung sehr wesentlich!
3) I_o wird nur benötigt, wenn man die Summe aller Streuwahrscheinlichkeiten bestimmen will.

Bei der praktischen Anwendung der Formeln (6) hat man zu bedenken, daß polykristalline Folien im allgemeinen nicht die vorausgesetzte Homogenität besitzen. Die gemessenen Streuwahrscheinlichkeiten können daher mit erheblichen Fehlern behaftet sein und dürfen nur als ungefähre Anhaltswerte betrachtet werden.

II. Die kinematische Streutheorie.

a) Die Intensität der Debye-Scherrer-Ringe.

Wir wenden uns jetzt der genaueren Behandlung der elastischen Streuung zu. Dabei sollen zunächst in einem Abriß die wesentlichen Voraussetzungen und Ergebnisse der kinematischen Theorie zusammengestellt werden.

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung wird für die Streuung am periodischen Kristallpotential $V(\vec{r})$ unter der Voraussetzung gelöst, daß die Streuwelle ψ_s schwach ist im Vergleich zur ein-

fallenden ebenen Welle $\psi_0 = A_e\, e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})}$ (Bornsche Näherung). In der Lösung ψ_s drückt man das Kristallpotential durch die Ladungsverteilung aus. Unter der Annahme gleichartiger Atome läßt sich dann die Streuintensität in großem Abstand R vom Streukörper in der Form darstellen:

$$|\psi_s|^2 = \frac{A_e^2}{R^2}\; |f|^2 \cdot |G|^2 \qquad (7)$$

$|f|^2$ enthält den Einfluß der Ladungsverteilung eines Atoms auf die Streuintensität und wird Atomformfaktor für Elektronenstrahlen genannt. Seine Werte beim Streuwinkel und für die Wellenlänge lassen sich nach der Beziehung

$$f\left(\frac{\sin\vartheta/2}{\lambda}\right) = \frac{m e^2}{8\pi\varepsilon_0 h^2}\cdot\frac{Z - f_R\left(\frac{\sin\vartheta/2}{\lambda}\right)}{\left(\frac{\sin\vartheta/2}{\lambda}\right)^2} \qquad (8)$$

aus dem Atomformfaktor f_R für Röntgenstrahlen berechnen.

Der Faktor $|G|^2$ in (7) ist der sogenannte Gitterfaktor, in dem die Einflüsse der speziellen Gitterstruktur auf das Interferenzbild enthalten sind. Die strenge Berechnung dieses Faktors ist natürlich nur für einen Kristall möglich, dessen Bau man genau kennt. Für den hier interessierenden Fall des polykristallinen Streukörpers, über dessen genaueren Aufbau im allgemeinen wenig bekannt ist, beschränkt man sich auf Aussagen über den mittleren Gitterfaktor.

Da die Interferenzen zwischen den Streuwellen, die von Atomen verschiedener Kristallite ausgehen, sich nur bei kleinen Streuwinkeln bemerkbar machen, überlagern sich die Streuintensitäten verschiedener Kristallite praktisch inkohärent. Beim Vorliegen einer isotropen Richtungsverteilung der Kristallite entsteht dadurch ein rotationssymmetrisches Debye-Scherrer-Ringdiagramm.

Hier interessiert uns die gesamte in einen Ring $\mathfrak{f}$ *) fallende Streuintensität $I_R(\mathfrak{f})$ eines kubisch flächenzentrierten Gitters

*) Mit $\mathfrak{f}$ ist im folgenden stets das Indextripel (h,k,l) bezeichnet.

unter der Voraussetzung, daß alle räumlichen Orientierungen der Kristallite gleich häufig vorkommen.

Wenn der Atomformfaktor in dem Winkelbereich, in dem der Ring eine von 0 verschiedene Intensität besitzt, durch einen linearen Verlauf approximiert werden kann, wenn also die Ringe nicht zu breit sind, ergibt eine Integration des Gitterfaktors über alle Streurichtungen und Kristallorientierungen für einen Ring die Gesamtintensität:

$$I_R(\vartheta_f) = j_p \left| f\left(\frac{\sin\vartheta_f/2}{\lambda}\right)\right|^2 \cdot \frac{2 p_f \lambda^3}{\vartheta_f a^3} \cdot K \cdot N \,. \qquad (9)$$

Darin ist $|f|^2$ der Atomformfaktor für Elektronen,
a die Gitterkonstante,
p_f die Flächenhäufigkeit der Netzebenenschar,
N die Zahl der Atome pro Kristallit,
K die Zahl der Kristallite,
j_p die Stromdichte des Primärstrahls,
λ die Wellenlänge der einfallenden Elektronen,
ϑ_f der Streuwinkel im Ringmaximum.

Diese Beziehung zeigt folgende wichtige Sachverhalte:

1) Die Ringintensität ist nicht von der Größe der Kristallite abhängig, sondern nur von der Gesamtzahl K N der streuenden Atome.
2) Die Intensität der verschiedenen Ringe ist in einfacher Weise durch den Atomformfaktor bestimmt; daraus ergibt sich ein Verfahren, den Atomformfaktor zu messen.
3) Der Verlauf der Ringintensitäten hängt nur von $\frac{\sin\vartheta/2}{\lambda}$ ab. Da für jeden Ring nach der Braggschen Gleichung $\frac{\sin\vartheta_f/2}{\lambda} = \frac{|f|}{2a}$ unabhängig von der Wellenlänge λ ist, ist auch der relative Verlauf der Ringintensitäten nach der kinematischen Theorie unabhängig von λ.

Wie unten gezeigt werden wird, sind gerade die Punkte 1) und 3) geeignet, die Gültigkeit der kinematischen Intensitätsformeln zu prüfen.

b) Der Einfluß der Folientemperatur.

Die vorangehenden Betrachtungen sind streng nur gültig bei einer Objekttemperatur von 0° K. Bei höheren Temperaturen muß der Einfluß der Gitterschwingungen auf das Streuvermögen berücksichtigt werden. Die Aussagen der Debye-Wallerschen Theorie [3] können unter gewissen vereinfachenden Annahmen über die Eigenschaften der thermischen Gitterschwingungen auf den Fall des polykristallinen Körpers übertragen werden [4]. Das Ergebnis sei hier kurz skizziert.

Ein mit wachsendem Streuwinkel zunehmender Intensitätsanteil geht den Ringen verloren und wird diffus über das Streubild verteilt. Die theoretische Ringintensität ist daher gegenüber Gl. (9) noch mit dem Faktor e^{-2M} zu versehen, wobei

$$2M = \frac{12\ h^2\ T}{M_o\ k\ \Theta}\ \frac{\sin^2 \vartheta/2}{\lambda^2}\left[\phi\left(\frac{\Theta}{T}\right)+\frac{\Theta}{4T}\right] \text{ ist.} \qquad (10)$$

Darin bedeuten T die Folientemperatur,

Θ die charakteristische Temperatur des Materials, die etwa aus den elastischen Eigenschaften zu entnehmen ist,

M_o die Masse eines Atoms,

$\left[\phi\left(\frac{\Theta}{T}\right)+\frac{\Theta}{4T}\right]$ ein für Al bei Zimmertemperatur nicht genauer interessierendes Glied, das praktisch gleich 1 gesetzt werden kann.

Der durch die sogenannte diffuse Temperaturstreuung entstehende Untergrund hat nach [4] den folgenden Verlauf:

$$I(\vartheta) \sim |f|^2 (1-e^{-2M}) \sum_{\zeta} p_{\zeta}\, \vartheta_{\zeta}^2 \ln \frac{\vartheta_{\zeta}}{|\vartheta-\vartheta_{\zeta}|} \qquad (11)$$

Darin ist der Übersichtlichkeit halber $\sin\vartheta$ durch ϑ ersetzt. ϑ_{ζ} bedeutet den Streuwinkel im Maximum des Ringes ζ.
Die Formel besagt, daß den Ringen spitze aber flach auslaufende Maxima überlagert sind (s. etwa Fig. 11), die bei dem benutzten Auswerteverfahren allerdings zum großen Teil dem Streuuntergrund zugerechnet werden. (Genauere Diskussion s. Abschn. D IV 2)

Es sei hier angemerkt, daß sich die Aussagen der Debye-Wallerschen Theorie bei Röntgenstrahluntersuchungen stets bestätigt haben [3], während mit Elektroneninterferenzen bisher nur die nach außen zunehmende Schwächung der Ringintensitäten beobachtet wurde [5]. Es sind jedoch nie die diffusen Temperatur-Maxima bemerkt worden; möglicherweise infolge der jedem Elektroneninterferenzdiagramm überlagerten unelastischen Streuintensität.

c) Der Einfluß der Textur.

Für die Anwendbarkeit der Intensitätsformel (9) ist es nötig, daß alle Kristallitorientierungen in der Folie gleich häufig vorkommen. Es ist aber bekannt, daß aufgedampfte Folien einen gewissen Grad von Vorzugsorientierung und zwar in Form einer Faserstruktur besitzen können, deren Faserachse (bei senkrechtem Aufdampfen) parallel zur Foliennormale liegt. Das bedeutet, daß dem idealen Debye-Scherrer-Diagramm das Diagramm einer solchen Textur überlagert ist. Bei Einstrahlung in Richtung der Foliennormalen bewirkt dies bei einigen Ringen eine Erhöhung der Intensität gegenüber dem Normalfall. Beim Schwenken der Folie um eine zum Primärstrahl senkrechte Achse verändern sich diese Verstärkungen in einer für die vorliegende Texturform charakteristischen Weise, sodaß aus Messungen bei geschwenkter Folie der Einfluß der Textur auf die Ringintensitäten abgeschätzt werden kann.

Besonders einfach liegen die Verhältnisse beim Abtasten der Intensitäten in einer Richtung senkrecht zur Drehachse der Folie. Wir bezeichnen den Winkel zwischen Faserachse $\mathfrak{y}$ und Netzebenennormale $\mathfrak{f}$ mit δ und den Neigungswinkel der Folie, also den Winkel zwischen Foliennormale (= Faserachse) und Primärstrahl mit α. Der Ring $\mathfrak{f}$ wird dann verstärkt, wenn

$\alpha = \frac{\pi}{2} - \delta$ ist. Also $\sin \alpha_{\mathfrak{f}} = \frac{(\mathfrak{y} \cdot \mathfrak{f})}{|\mathfrak{y}||\mathfrak{f}|}$.

In praxi schwankt jedoch die Faserachse in einem gewissen Winkelbereich (einige Grad oder mehr), sodaß nicht sprunghafte Verstärkungen beobachtet werden, sondern eine kontinuierliche Variation der Ringintensität beim Schwenken der Folie.

Wenn nur eine nicht zu große Zahl der Kristallite die Vorzugsorientierung aufweist, kann man sich leicht qualitativ für eine angenommene Faserachse den Verlauf der Ringintensität mit dem Neigungswinkel der Folie klarmachen. Eine derartige Betrachtung der für Al allein in Frage kommenden Texturtypen γ = (1,0,0), γ = (1,1,0) und γ = (1,1,1) zeigte, daß in allen drei Fällen der Einfluß der Textur in ausreichendem Maße eliminiert werden kann, indem man anstelle des Intensitätswertes bei $\alpha = 0^\circ$ den Mittelwert aus den drei Messungen bei $\alpha = 0^\circ$, 15° und 30° verwendet. (s. Abschn. D IV 1).

III. Die Breite der Debye-Scherrer-Ringe.

Unter den Maßen für die Breite eines Ringes ist die integrale Breite theoretisch am einfachsten zu behandeln. Sie ist definiert durch

$$\beta_i = \frac{\int I(\vartheta)\, d\vartheta}{I_{max}} \qquad (12)$$

worin $I(\vartheta)$ die Intensitätsverteilung des Ringes bedeutet und I_{max} den Wert im Maximum. Nach Stokes und Wilson [6] ergibt sich β_i aus der über das Kristallvolumen V gemittelten Kristallausdehnung D_γ senkrecht zur reflektierenden Netzebenenschar, also $\overline{D_\gamma} = 1/V \int D_\gamma \, dV$, nach der Scherrerformel [7] zu

$$\beta_i(\gamma) = \frac{1}{\cos \vartheta_\gamma/2} \frac{\lambda}{\overline{D_\gamma}} \qquad (13)$$

Es ist zu beachten, daß bei Abweichungen der Kristallitform von der Kugelgestalt $\overline{D_\gamma}$ für verschiedene Ringe verschieden groß sein kann; und zwar sind für niedrig indizierte Ringe Unterschiede bis zu etwa 20% gegenüber einem mittleren Wert möglich [6].

Theoretische Aussagen über die Halbwertsbreite β_γ der Ringe sind nicht so einfach zu gewinnen. Aber unter der gebräuchlichen Annahme, daß alle Ringe ein geometrisch ähnliches Profil besitzen, ist das Verhältnis $c_\beta = \beta_i/\beta_\gamma$ für alle Ringe das gleiche.

Ringprofil	c_β
Trapez und Dreieck	1,00
$e^{-(\Delta\vartheta)^2}$	1,06
$\frac{\sin^2\Delta\vartheta}{(\Delta\vartheta)^2}$	1,13
$\frac{1}{[1+(\Delta\vartheta)^2]^2}$	1,22
$\frac{1}{1+(\Delta\vartheta)^2}$	1,57

Verhältnis c_β der integralen Breite zur Halbwertsbreite für verschiedene symmetrische Verteilungen. $\Delta\vartheta$ = Abszisse, von der Lage des Maximums aus gerechnet.

T a b e l l e 1

Tabelle 1 gibt die Werte von c_β für einige Profilformen an, die in theoretischen Abschätzungen häufig benutzt werden.

Zur Interpretation von Messungen ist es weiterhin wichtig, zu wissen, mit welcher Empfindlichkeit z. B. in β_i die Annahme gleich großer Kristallite eingeht. Abweichungen von diesem Fall werden in der Weise untersucht, daß man eine Häufigkeitsverteilung $n(D)$ der Kristallitgrößen annimmt und damit β_i ausrechnet. β_i ergibt sich auch hier nach der Scherrerformel (13) und zwar aus einer geeignet gemittelten Kristallitgröße $\overline{D_\beta}$, bei deren Berechnung berücksichtigt wird, daß jeder Kristallit einen zu seinem Volumen proportionalen Beitrag zur Ringintensität liefert [6]. So erhält man für kugelförmige Kristallite:

$$\overline{D_\beta} = \frac{\int \frac{4\pi}{3} D^3 \cdot D \cdot n(D)\, dD}{\int \frac{4\pi}{3} D^3 n(D)\, dD} \qquad (14)$$

Dieser Wert kann verglichen werden mit der mittleren Kristallitgröße

$$D_m = \frac{\int D \cdot n(D)\, dD}{\int n(D)\, dD}$$

Die Tabelle 2 zeigt, daß das Verhältnis $D_m / \overline{D_\beta}$ recht empfindlich von der Größenverteilung abhängt, und daß die aus der Ringbreite bestimmte gemittelte Kristallitgröße $\overline{D_\beta}$ oft erheblich größer sein kann als die mittlere Größe D_m. Man sieht aus

Verteilung	$\frac{D_o}{D_m}$	$\frac{D_m}{D_\beta}$
Gauß:	0,0	1,0
	0,1	0,99
$n(D) = exp-\left(\frac{D - D_m}{D_o}\right)^2$	0,2	0,95
	0,3	0,89
	0,4	0,83
	0,5	0,77
Maxwell:		
$n(D) = D^2 exp-\frac{\pi}{4}\left(\frac{D}{D_m}\right)^2$	-	0,68

Vergleich der mittleren Kristallitgröße D_m einer Verteilung n (D) mit der die zugehörige Ringbreite bestimmenden Größe D_β. D_o charakterisiert die Breite der Größenverteilung. Der Berechnung liegt die Annahme kugelförmiger Kristallite zugrunde.

T a b e l l e 2

---

diesen Betrachtungen, daß die Messung der Kristallitgröße aus der Ringbreite nur eine sehr summarische Information über den Aufbau der Schicht ergibt.

Eine weitere Erscheinung, die sich auf das Ringprofil und damit auf die Ringbreite auswirken könnte, sind Verzerrungen des Kristallgitters [8]. Diese werden hervorgerufen durch die mechanischen Spannungen, die von Korngrenzen oder von Gitterfehlern im Inneren der Kristalle ausgehen.

Um ein praktisches Maß für die Verzerrungen zu erhalten, wird etwa das Quadrat der relativen Gitterkonstantenvariation $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)$ über alle Kristallite gemittelt: $\delta^2 = \left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2$. Der Einfachheit halber sei angenommen, daß dieses richtungsunabhängig sei. Da sich die Variation des Ringradius für kleine Wellenlängen aus der Variation der Gitterkonstanten ergibt nach $\frac{\Delta \vartheta_g}{\vartheta_g} = -\frac{\Delta a_g}{a_g}$, resultiert aus den Verzerrungen eine kontinuierliche Variation der Ringradien im Bereich $\Delta \vartheta_g = \delta \cdot \vartheta_g$, die zu einer Verbreiterung des Gesamtprofils führt. Und diese Verbreiterung nimmt mit dem Ringradius zu.

Eine ähnliche monoton mit dem Ringradius anwachsende Verbreiterung könnte auch der in den Peaks enthaltene Teil der diffusen Temperaturstreuung bewirken (Abschnitt D IV 2), denn dieser Anteil nimmt nach außen hin zu. Da aber über diesen Temperatureffekt keine theoretischen Abschätzungen vorliegen, ist es nicht möglich, ohne geeignete Experimente zwischen Temperatur- und mechanischem Spannungseffekt zu unterscheiden.

IV. Dynamische Intensitätseffekte.

Wenn die Voraussetzung einer schwachen Streuwelle nicht erfüllt ist, muß man bei der Berechnung der Interferenzintensitäten nach der dynamischen Theorie [9] vorgehen.
Dazu wird (wie in der Blochschen Theorie der Kristallelektronen) zunächst das Wellenfeld im Kristall, das sich beim Auftreffen einer ebenen Elektronenwelle ausbildet, durch eine Superposition von unendlich vielen ebenen Wellen dargestellt. Durch stetige Fortsetzung dieser Teilwellen in den Außenraum ergeben sich dann die Interferenzwellen.

Da die exakte Berechnung der Teilwellenamplituden nicht möglich ist, beschränkt man sich bei der Beschreibung von Durchstrahlungsversuchen auf die Betrachtung zweier starker Strahlen und nimmt an, daß der Primärstrahl nicht zu flach auf einen planparallelen, quer zum Strahl unendlich ausgedehnten Kristall trifft.

Der entscheidende Unterschied gegenüber der kinematischen Theorie liegt darin, daß die Wechselwirkung zwischen einem Interferenzstrahl und dem Primärstrahl in die Rechnung einbezogen wird. Daß dies nur in einem Spezialfall ausgewertet werden kann, bedeutet zwar eine Beschränkung für die Anwendbarkeit des Ergebnisses, immerhin ist damit aber u. a. die Möglichkeit gegeben, die Korrekturen abzuschätzen, welche gegebenenfalls an den kinematischen Formeln angebracht werden müssen.

Der Einfluß der Streuwellen auf den Primärstrahl besteht im

Mittel in einer Schwächung. Daraus läßt sich folgern, daß die nach dynamischen Formeln berechnete Reflexintensität kleiner sein wird, als der kinematische Wert.

Für das Verhältnis der integralen Reflexintensitäten I_{dyn}/I_{kin} hat Blackman [10] aus der Zweistrahlnäherung folgende Beziehung abgeleitet:

$$\frac{I_{dyn}}{I_{kin}} = \frac{1}{A_g} \int_0^{A_g} J_0(2x)\, dx \qquad (15)$$

Darin ist J_0 die Besselfunktion nullter Ordnung und $A_g = 2{,}09\ 10^{-2} V_g \cdot D \cdot \lambda$ der für die dynamischen Effekte entscheidende Parameter. V_g ist der Fourierkoeffizient des Kristallpotentials (s. Tabelle 3).

Der Verlauf der Funktion I_{dyn}/I_{kin} ist z. B. aus Fig. 8 Seite 40 zu ersehen. Aus Gl (15) entnimmt man folgendes:

1) Das Verhältnis I_{dyn}/I_{kin} hängt nur von $A_g \sim V_g \cdot D \cdot \lambda$ ab. Daher ist das Intensitätsverhältnis der Ringe untereinander von D und λ abhängig, sobald dynamische Effekte eine Rolle spielen. Diese Tatsache wird im folgenden benutzt, um experimentell dynamische Effekte zu identifizieren.
2) Für kleine A_g geht I_{dyn}/I_{kin} gegen 1, sodaß für genügend kleine Werte von A_g - also etwa genügend kleine Kristallite oder genügend kurze Wellenlängen - die kinematischen Intensitätsformeln anwendbar sind.

T a b e l l e 3

g:	(111)	(220)	(331)	(531)	(622)	
V_g (T = 0°K):	6,08	3,06	1,79	1,20	1,02	Volt
V_g (T = 360°K):	5,81	2,70	1,32	0,69	0,51	Volt

Fourierkoeffizienten des inneren Potentials von Al, ohne und mit Temperaturkorrektion, berechnet nach [11].

Es ist darauf hingewiesen worden [12], daß der Grenzübergang $\lambda \cdot D \to 0$ in der Zweistrahlnäherung nicht erlaubt ist, weil für genügend kleine $\lambda \cdot D$ stets ein Mehrstrahlfall vorliegt. Fujimoto [13] hat durch Grenzbetrachtung des Mehrstrahlfalles aber gezeigt, daß trotzdem die kinematischen Intensitätsformeln als Grenzfall der dynamischen zu betrachten sind.

Auf Grund kinematischer Betrachtungen kann man etwa schließen, daß mit einem Reflex f auch die zweite Ordnung $2f$ mit merklicher Intensität angeregt wird, daß also der systematische Mehrstrahlfall vorliegt, wenn $\lambda D \lesssim a_f^2$, a_f = Netzebenenabstand, ist. Daraus folgt, daß Gl (15) nur für $A \gtrsim A_{grenz} = 2{,}09\ 10^{-2}\ V_f\ a_f^2$ richtig sein kann. A_{grenz} beträgt beispielsweise für den 111 - Ring von Aluminium 0,7, während der entsprechende Wert für Gold 2,4 beträgt. Der Vergleich dieser Werte mit der theoretischen Kurve Fig. 8 Seite 40 zeigt, daß für Al der Mehrstrahlfall erst im nahezu kinematischen Bereich berücksichtigt werden muß, während für Au in einem größeren λD - Bereich sowohl die kinematische Theorie als auch der dynamische Zweistrahlfall versagen.

Blackman [10] hat die Theorie auch auf den polykristallinen Streukörper übertragen, indem Gl (15) über alle Kristallorientierungen gemittelt wurde. Dabei wird wieder vorausgesetzt, daß alle Kristallite gleich dick, planparallel und in Richtung quer zum Strahl unendlich ausgedehnt sind. Die dann erhaltene Funktion hat nur den Charakter einer groben Abschätzung. Da sie nicht stark von Gl (15) abweicht und sich nicht geschlossen darstellen läßt, wird bei der Interpretation der Messungen (Abschnitt D III b) die Gl (15) benutzt.

Aus den Gln (9) und (15) für die Intensität der Debye-Scherrer-Ringe kann schließlich durch Summation das über alle Orientierungen gemittelte elastische Streuvermögen eines Kristalliten für verschiedene Kristallitgrößen D und Elektronenenergien E_o berechnet werden. Daraus läßt sich weiter für einen polykristallinen Streukörper, der aus einheitlichen Kristalliten der Größe

D besteht, eine freie Weglänge Λ_a berechnen, die auf Grund der dynamischen Effekte von D und E_o abhängt. Tabelle 4 gibt einige Zahlenwerte, u. a. für den kinematischen Grenzfall D→0.

T a b e l l e 4

	D→0	=50	=100	=200 Å
E_o= 50 keV	1100	1140	1200	1540 Å
E_o= 20 keV	440	470	540	940 Å

Aus den Gln (9) und (15) berechnete mittlere freie Weglängen für den elastischen Elektronenstoß in Aluminium.
D = Kristallitgröße, E_o= Elektronenenergie

V. Die unelastische Streuung.

Die Theorie der unelastischen Elektronenstreuung hat die Wechselwirkung zwischen dem einfallenden und den Kristallelektronen in Betracht zu ziehen.

Da die exakte Beschreibung des Vorgangs sehr kompliziert ist, betrachtet man den Prozeß vereinfacht entweder als Energieaustausch mit einzelnen Kristallelektronen in der Darstellung des Bändermodells, wobei die Wechselwirkung der Kristallelektronen untereinander vernachlässigt wird, oder man stellt in der Plasmatheorie [14) 15) 16)] den Energieaustausch mit dem Kollektiv der Kristallelektronen in den Vordergrund. Da aus Untersuchungen verschiedener Autoren [17)-21)] bekannt ist, daß in vielen Fällen die Plasmatheorie eine einfache und zutreffende Beschreibung der Elektronenstreuexperimente liefert, sollen hier die wesentlichen Ergebnisse zusammengestellt werden.

Durch Anregung einer Plasmaschwingung (Eigenfrequenz ω) verliert das einfallende Elektron (Impuls p, Energie E_o) einen charakteristischen Energiebetrag $\Delta E = \hbar\omega$, der auf Grund der Dispersion der Plasmawelle eine geringfügige Zunahme mit dem

Streuwinkel zeigt:

$$\Delta E = \hbar\omega_p + \frac{2E_0\bar{E}}{\hbar\omega_p}\vartheta^2 \qquad (16)$$

mit $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}}$

($\bar{E}$ = mittlere Energie eines Kristallelektrons, n = Dichte der freien Elektronen). Da jedoch das Plasma nur einen begrenzten Impuls k_c aufzunehmen vermag, ergibt sich für den Elementarprozeß ein maximal möglicher Ablenkungswinkel $\vartheta_c = \frac{\hbar k_c}{p}$ (Größenordnung: 10^{-2} rad). Die Verteilung der Intensität innerhalb dieses Winkels folgt für kleine Dicken der Streusubstanz ΔD dem Gesetz [15]:

$$dI(\vartheta) = I_0 \frac{\Delta D}{2\pi a_H} \frac{\vartheta_E\, d\Omega}{\vartheta_E^2 + \vartheta^2} \qquad (17)$$

mit a_H = 0,529 Å = Bohrscher Wasserstoffradius, $\vartheta_E = \frac{\Delta E}{2E_0}$

und I_0 = einfallende Intensität. Tabelle 5 zeigt, daß die Halbwertsbreite dieser Verteilung für Al einige 10^{-4} rad beträgt.

Die aus Gl (17) durch Integration über ϑ berechnete mittlere freie Weglänge für den unelastischen Stoß

$$\Lambda_c = \frac{2a_H E_0}{\Delta E} \frac{1}{\ln \vartheta_c/\vartheta_E} \qquad (18)$$

hat für Al die in Tabelle 5 angegebenen Werte.

T a b e l l e 5

E_0	Λ_c	$2\vartheta_E$
20 keV	410 Å	$7{,}5\ 10^{-4}$ rad
30 keV	575 Å	$5{,}0\ 10^{-4}$ rad
40 keV	740 Å	$3{,}75 10^{-4}$ rad
50 keV	900 Å	$3{,}0\ 10^{-4}$ rad

Die mittlere freie Weglänge Λ_c für den unelastischen Elektronenstoß in Al, berechnet nach Gl (18) für verschiedene Elektronenenergien E_0. $2\vartheta_E$ ist die jeweilige Halbwertsbreite der Streuverteilung.

Aus einem Vergleich der Λ- Werte in Tabelle 4 und 5 geht hervor, daß der elastische und der unelastische Streuprozeß in Al ungefähr gleich wahrscheinlich sind. Mit der Entstehung der in den vorangehenden Abschnitten besprochenen kristallinen Interferenzerscheinungen ist also das Auftreten unelastisch gestreuter Elektronen gekoppelt. Eine theoretische Beschreibung der sich dadurch ergebenden komplizierten Winkelverteilung der Streuintensität existiert bisher nicht. Es ist jedoch klar, daß wegen der Inkohärenz der unelastisch gestreuten Elektronen diese im wesentlichen einen kontinuierlichen Untergrund bilden und daß außerdem durch gemischte Mehrfachstreuung Primärstrahl und Interferenzmaxima verbreitert werden gegenüber einer rein elastischen Streuverteilung.

Um von experimenteller Seite zur Klärung dieser Verhältnisse beizutragen, wurden die im Abschnitt D VI beschriebenen Untersuchungen durchgeführt.

C. PROBLEMSTELLUNG UND BESCHREIBUNG DER MESSUNGEN.

I. Problemstellung.

Auf Grund der in dem Abriß der Streutheorie wiedergegebenen Aussagen können nunmehr genauer die Fragen formuliert werden, deren Beantwortung in der vorliegenden Arbeit versucht werden soll.

1) Im Anschluß an den Abschnitt B I soll zunächst ein Überblick gewonnen werden über die in einem Debye-Scherrer-Diagramm enthaltenen absoluten Intensitätsanteile der verschiedenen Streugruppen. Es interessiert also, wieviele der einfallenden Elektronen elastisch, wieviele unelastisch gestreut werden und ferner die prozentuale Aufteilung die-

ser Streugruppen auf die Beugungsmaxima und den kontinuierlichen Untergrund.

2) Wenn diese Untersuchung der absoluten Intensitätsverhältnisse beschrieben ist, sollen genauere Messungen der Winkelverteilung besprochen werden. Dabei beschränken wir uns zunächst auf die Messungen gefilterter Diagramme, bei denen die unelastisch gestreuten nicht mit erfaßt werden. Soweit sich die Meßwerte durch die kinematische Intensitätsformel beschreiben lassen, liegt das Hauptaugenmerk auf der Bestimmung des Atomformfaktors aus den Ringintensitäten.
Vor diesen Untersuchungen war der Grad der Vorzugsorientierung der Folie zu bestimmen, um gegebenenfalls die beschriebenen Korrekturen anbringen zu können.

3) Durch Vergrößerung der Kristallite durch Tempern und Variation der Strahlspannung sollte dann untersucht werden, wann und in welchem Umfange dynamische Korrekturen der kinematischen Intensitätsformel notwendig sind. Eine solche systematische Untersuchung des Einflusses dieser beiden für die dynamischen Intensitätsformeln charakteristischen Parameter ist bisher nicht durchgeführt worden (Abschnitt DI b). Die Ergebnisse sollen mit der Zweistrahlnäherung der dynamischen Theorie verglichen werden. Eine abschließende Fehlerdiskussion soll die Ergebnisse erhärten.

4) Um über die Größe der Kristallite Aufschluß zu erhalten, werden die Breiten der Ringe ausgewertet. Da in den hierzu benutzten gefilterten Diagrammen keine Verbreiterung der Ringe durch gemischte elastisch - unelastische Mehrfachstreuung vorliegt, müßte die Ringbreitenmessung die Möglichkeit einer guten Kristallitgrößenbestimmung bieten. Ferner kann wegen der großen Zahl der erfaßten Ringe über weite Bereiche gut beobachtet werden, ob die Breite von Ring zu Ring variiert.

5) Die absoluten Messungen zeigen, daß der Untergrund im gefilterten Diagramm erhebliche Intensität besitzt. Die Erklärungsmöglichkeiten für seine Entstehung sollen diskutiert werden.

6) Um den Anschluß an die Ergebnisse anderer Autoren zu gewinnen, die fast ausschließlich ungefilterte Diagramme ausgemessen haben, sollte eine zusätzliche Auswertung ungefilterter

Diagramme Aufschluß über folgende Fragen geben:
a) Ob durch das Abfiltern der unelastisch gestreuten Elektronen die Atomformfaktormessung beeinflußt wird,
b) in welchem Maße sich eine Verbreiterung der Ringe durch unelastische Streuung bemerkbar macht,
c) wie der Verlauf des kontinuierlichen Untergrundes sich von dem des gefilterten Diagramms unterscheidet.

II. Der Streukörper.

Für die Wahl der Streusubstanz waren folgende Gesichtspunkte maßgebend: Es sollte sich um eine polykristalline Substanz mit einfacher Kristallstruktur handeln, die leicht in den für Durchstrahlungsversuche notwendigen dünnen Schichten herzustellen ist. Ferner war es erforderlich, Proben hinreichender Texturfreiheit zu verwenden. Um weiterhin zu vermeiden, daß schon im Einzelatom oder bei sehr kleinen Kristalliten dynamische Interferenzeffekte eine Rolle spielen, sollte die Kernladungszahl Z nicht zu groß sein.

Aluminium (Z = 13) erwies sich nach diesen Überlegungen als geeignete Versuchssubstanz, zumal da sich herausgestellt hatte, daß Al-Schichten mit sehr kleiner Kristallitgröße (30 Å) hergestellt werden können, und daß sich die Kristallite durch Tempern beträchtlich vergrößern lassen [22].

Die Präparation erfolgte durch Aufdampfen unter den in [22] angegebenen Bedingungen: Auf eine mit flüssiger Luft gekühlte polierte KBr - Spaltfläche wurde bei 10^{-6} Torr aus einem Al_2O_3-Tiegel Aluminium mit einer Geschwindigkeit von einigen Å/sec aufgedampft. Die Metallschicht wurde in destilliertem Wasser abgelöst und auf einem Lectromesh - Streifen von 100 µ Maschenweite freitragend aufgefangen. Die Dicke wurde aus der optischen Durchlässigkeit zu etwa 200 Å bestimmt [23]. Die Kristallitgröße betrug zunächst rund 30 Å. Es wurde geprüft, daß der Einfluß der Textur auf die Ringintensitäten genügend klein war (s. Abschnitt D IV 1).

Folien-zustand	D_{220} Å	T_{max} °C	t min
0	28		
		125	2
1	30		
		170	1,5
2	35		
		180	3
3	37		
		180	10
4	37		
		220	5
5	(40)		
		250	3
6	48		
		300	7
7	69		
		340	7
8	100		
		385	12
9	140		
		425	22
10	170		

Aus der Halbwertsbreite des 220 - Ringes bestimmte Kristallitgrößen D_{220} und die Temperungsbedingungen Temperatur und Zeit.

T a b e l l e 6

Wenn das Streudiagramm der Folie bei einer Kristallitgröße hinreichend ausgemessen war, wurde die Folie im Vakuum durch Aufheizen des Strahlungsofens [24] getempert. Tabelle 6 gibt die jeweiligen Temperungsbedingungen wieder, und Fig. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen der beim Tempern maximal erreichten Temperatur und der danach aus der Ringbreite entnommenen Kristallitgröße. (Es zeigt sich kein erkennbarer Einfluß der Temperungszeit.) Die Temperatur des Objekts wurde mit einem Thermoelement bestimmt, das in möglichst gutem Kontakt mit dem Lectromesh stand; trotzdem sind natürlich Unterschiede zwischen der wahren Objekttemperatur und den angegebenen Werten möglich. Die Kristallitgröße ist der aus der Halbwertsbreite des 220 - Ringes entnommene Wert (s. Abschnitt D V).

Die im Abschnitt D IV 1 mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß auch nach dem Tempern kein starker Textureinfluß auf die Ringintensitäten zu bemerken war.

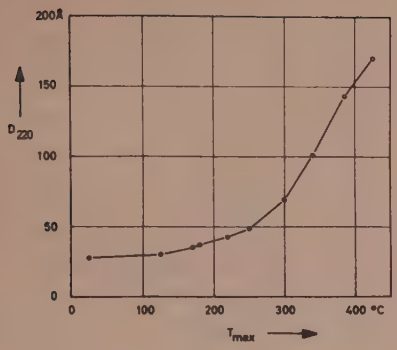


Fig.1. Zusammenhang zwischen der maximal beim Tempern erreichten Temperatur und der Kristallitgröße.

Das elektronenmikroskopische Bild des Folienzustandes 10 (Fig.2.) gibt einen Eindruck von dem kristallinen Aufbau der Schicht. Man sieht, daß die Kristallitgröße in einem gewissen Bereich variiert. Wegen des komplizierten Zusammenhanges zwischen elektronenmikroskopischem Bild und dem entsprechenden Interferenzbild können aus Fig. 2 keine für das folgende wichtigen Schlüsse gezogen werden.

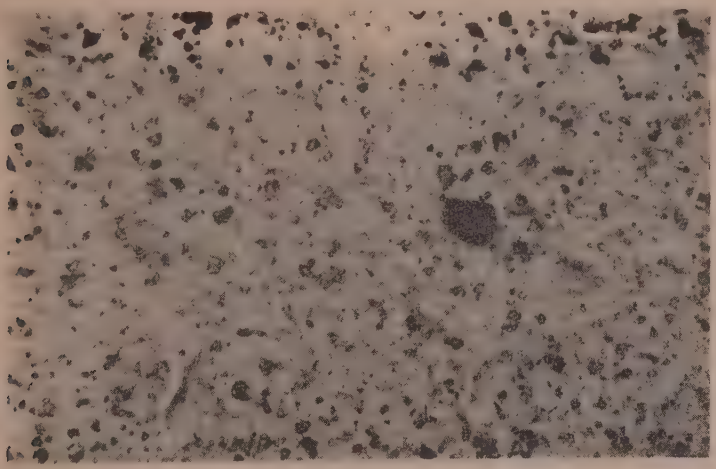


Fig.2. Elektronenmikroskopisches Bild des Folienzustandes 10.
(Vergrößerung 30000 - fach)

III. Die Messungen und das Auswerteverfahren.

a) Die Registrierbedingungen.

Die Messungen wurden mit der in [24] ausführlich beschriebenen Gegenfeldanordnung ausgeführt.
Zur Intensitätsmessung im Debye-Scherrer-Diagramm der Aluminiumfolie wurde vor dem Gegenfeld in 1,20 m Abstand vom Objekt ein Spalt von 0,4 × 4 mm^2 angebracht und mit einer Geschwindigkeit von 0,17 mm/sec in radialer Richtung durch das Streudiagramm bewegt. Synchron damit wurde der Strom im Auffänger registriert. (Filmvorschub 1mm/sec.) Durch Vergleich mit Messungen bei der halben Spaltgeschwindigkeit wurde geprüft, daß bei 0,17 mm/sec noch keine Verfälschung der Ringprofile durch die Trägheit des Galvanometers zu bemerken ist.

Messungen der Energiespektren (Fig. 4.) haben gezeigt, daß zweckmäßigerweise folgende Potentiale des Auffängers gegenüber der Kathode verwendet werden:

Zur Messung gefilterter*) Diagramme U_g = + 2,5 Volt
zur Messung ungefilterter Diagramme U_g = +250 Volt.

Um zur Aussteuerung des Verstärkers ausreichende Intensitäten im Streudiagramm zu erhalten, mußte die Folie mit Stromdichten bis zu 1,9 mA/cm^2 bestrahlt werden. Nach [25] beträgt die Erwärmung der Folie dann etwa $\Delta T = 70^{\circ}C$. Das Aufwachsen von Fremdschichten auf dem Objekt infolge der starken Bestrahlung wurde durch die in [24] beschriebene Kühlvorrichtung weitgehend verhindert.

Es wurden jeweils bei konstanten Parametern Strahlspannung, Gegenspannung, Kristallitgröße und Folienneigung mindestens vier Diagramme nacheinander von innen nach außen und zurück registriert, um zufällige Schwankungen und zeitlich kontinuierliche Änderungen der apparativen Parameter und des Objektzustandes eliminieren zu können. Insgesamt wurden etwa 2000 Diagramme ausgemessen.

*) Vergl. Seite 5 f.

b) Das Auswerteverfahren.

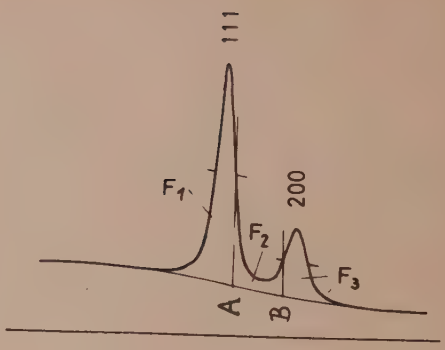
Vor der Ausmessung der Ringintensitäten muß der kontinuierliche Untergrund am Ort der Ringe in die Registrierkurven eingezeichnet werden. Zu dem Zweck wurde graphisch mit einem biegsamen Kurvenlineal der Untergrund interpoliert. Es zeigt sich, daß das Abtrennen des Untergrundes die größte Fehlerquelle der Messungen bildet (Abschnitt D IV 4). Nach einiger Übung war es zwar möglich, den Untergrund so reproduzierbar einzuzeichnen, daß die Ergebnisse verschiedener Meßkurven nur um wenige Prozent voneinander abweichen, der Mittelwert also sehr genau wird. Aber eine sehr beträchtliche Fehlerquelle bleiben die systematischen Untergrundfehler, die sich prinzipiell nicht vermeiden lassen, weil der wahre Verlauf des Untergrundes nicht bekannt ist. Es erschien deshalb unnötig, ein komplizierteres Interpolationsverfahren mit besserer Reproduzierbarkeit zu verwenden.

Aus dem so vervollständigten Diagramm auf dem Registrierfilm konnten dann mit einem mm - Maßstab die maximale Stromdichte (H) und die Halbwertsbreite (B) der Ringe ausgemessen werden. Bei den meisten Diagrammen wurde außerdem mit einem Polarplanimeter die Fläche F unter dem registrierten Ringprofil als Maß für die Gesamtintensität bestimmt *). (Die Auswertung eines Diagramms dauert etwa 2 Stunden.)

Beim Planimetrieren wurde zur Trennung zweier einander überlappender Peaks folgendes Verfahren eingeschlagen: Wenn die Überlappung sehr stark war, wurde die Gesamtfläche unter beiden Peaks planimetriert und das Ergebnis im Verhältnis der nach der kinematischen Theorie berechneten Werte aufgeteilt. Dieses Verfahren fand Anwendung bei den Ringpaaren 311 - 222, 331 - 420, 531 - 600, 533 - 622. Da für das Paar 111 - 200 die kinematischen Werte bei großen Kristalliten nicht ohne weiteres benutzt werden dürfen, wurde hier folgendes, auf der Annahme symmetrischer Ringprofile beruhendes Verfahren gewählt (siehe Fig. 3.).

*) Für die Durchführung eines großen Teils dieser Auswertearbeit danke ich ganz besonders den Herren Dipl.-Phys. H. Mielke und Cand.-Phys. W. Hartl.

Fig. 3. Zur Trennung einander überlappender Ringprofile.



Die Gesamtfläche beider Peaks wurde zwischen den Maxima durch zwei senkrechte Geraden A und B dort unterteilt, wo nach Maßgabe der ungestörten Flanken die Intensität der Peaks auf je 1/2 des Maximalwertes abgefallen ist. Diese Lage wurde gewählt, weil dann die einander überlappenden Teile der Profile praktisch vollständig zwischen A und B liegen. Alle drei Flächenstücke wurden getrennt planimetriert, dann das mittlere im Verhältnis der beiden anderen geteilt und zu ihnen hinzugerechnet.

D. E R G E B N I S S E.

I. Übersichtsdiagramm und Energiespektren.

In Fig. 4 sind Beispiele eines ungefilterten und eines gefilterten Debye-Scherrer-Diagramms wiedergegeben. Die Messung erfolgte bei 49 keV, die Kristallitgröße betrug etwa 240 Å. Ein Vergleich zeigt folgende qualitative Unterschiede:

1) Die Ringe treten im gefilterten Diagramm wesentlich stärker aus dem Untergrund hervor als im ungefilterten.
2) Der Untergrund im ungefilterten Diagramm fällt vom Primärstrahl her ganz allmählich nach außen hin ab, während im gefilterten Diagramm die Intensität in der Nähe des Primärstrahls sehr rasch abfällt und dem weiteren flachen Verlauf breite Maxima überlagert sind (s. auch Fig. 16, Seite 56).
3) Ein analoges Verhalten zeigt der Intensitätsverlauf der einzelnen Ringe: Im gefilterten Diagramm treten sie ziemlich

scharf aus dem Untergrund hervor, während im ungefilterten Fall der untere Teil der Ringe so stark verbreitert ist, daß sie ganz allmählich in den Untergrund einmünden (siehe auch Fig. 17, Seite 58).

Um einen Überblick über die spektrale Verteilung der Elektronen in verschiedenen Streurichtungen zu geben, sind die aus Meßkurven durch graphische Differentiation gewonnenen Energieverteilungen an den zugehörigen Stellen in Fig. 4 eingetragen.

Qualitativ ist daraus das folgende zu ersehen:

1) Der in den Ringen enthaltene elastisch gestreute Intensitätsanteil ist größer als der elastische Anteil im Untergrund.
2) In allen Streurichtungen wird das Auftreten des ersten Energieverlustes von Al von rund 15 eVolt beobachtet. (Die Verschiebung des Energieverlustmaximums zu dem Wert 18 eVolt bei $\sin \vartheta/2 / \lambda = 0.105$ ist theoretisch in Gl (16) enthalten und von Watanabe [20] und dem Verfasser [21] schon früher beobachtet worden.)
3) In den intensiveren Reflexen und im Primärstrahl hebt sich der Energieverlust des Al besser aus der kontinuierlichen Energieverteilung heraus als im Untergrund. Dieser Umstand spricht dafür, daß der Streuuntergrund von der Streuung an einer Substanz mit weniger scharf ausgeprägten Energieverlusten herrührt. Wegen der prinzipiellen Möglichkeit, daß die Mehrfachstreuung zur Energieverteilung im Untergrund beiträgt, ist die genauere Interpretation der Energiespektren ziemlich schwierig.

II. Absolute Messungen.

Zur Bestimmung der absoluten Intensitäten wurden neben der Registrierung des Ringdiagramms auch die auf die Folie treffende Intensität I_o (durch Ausschwenken der Folie) und im gefilterten bzw. ungefilterten Diagramm die ohne Richtungsänderung durch die Folie gehenden Intensitäten $I_{gef,primär}$ bzw. $I_{primär}$ gemessen. Aus den Registrierkurven der Ringdiagramme

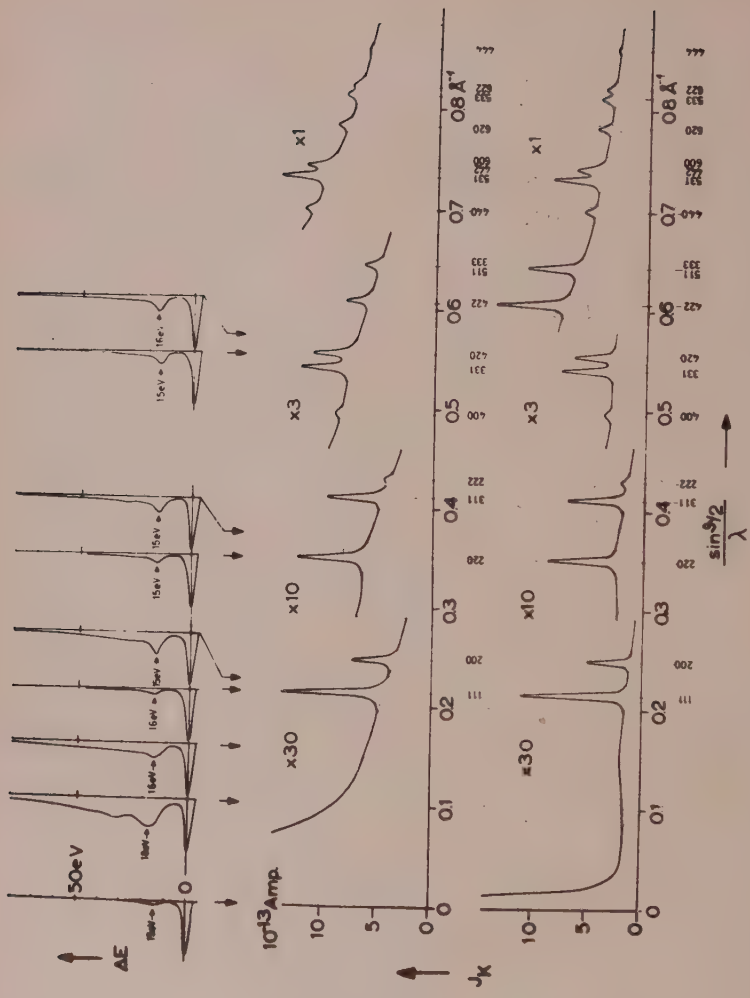


Fig. 4 . Ungefiltertes (Mitte des Bildes) und gefiltertes (unten) Diagramm des Folienzustandes 10 bei 49 keV. Primärstrom 0,2 uA, Meßspalt 0,4 x 4 mm^2 in 1,20m Abstand vom Objekt. I_K = Käfigstrom. Ganz oben sind die zu den durch Pfeile bezeichneten Winkeln gehörenden Energiespektren eingezeichnet. Sie sind auf gleiche Höhen des 0 - eV - Maximums normiert.

wurde durch numerische Integration jeweils die gesamte Intensität der folgenden Streugruppen ermittelt:

Im ungefilterten Diagramm die Summe aller Ringintensitäten I_{Ringe} und die gesamte Untergrundintensität $I_{Untergr.}$

Im gefilterten Diagramm die entsprechenden Werte $I_{gef,\ Ringe}$ und $I_{gef,\ Untergr.}$.

Die unelastisch gestreuten Intensitäten erhält man dann als Differenz der ungefilterten und der gefilterten Meßwerte:

$$I_{unel,Primär} = I_{primär} - I_{gef,primär} ,$$

$$I_{unel,Ringe} = I_{Ringe} - I_{gef,Ringe} ,$$

$$I_{unel,\ Untergr.} = I_{Untergr.} - I_{gef,Untergr.} .$$

Um die Ergebnisse übersichtlicher darstellen zu können, wurden diese Werte in Prozent der einfallenden Intensität ausgedrückt, also jeweils $W = 100\ I/I_o$ gebildet. Tabelle 7 zeigt diese Werte für zwei verschiedene Kristallitgrößen und verschiedene Spannungen.

Bei der Interpretation hat man zu bedenken, daß die Messung nur bis zu dem mit der Apparatur maximal zugänglichen Streuwinkel $\vartheta_{max} = 0{,}1$ rad erfolgen konnte, so daß die in größere Winkel gestreuten Elektronen bei der Integration nicht erfaßt wurden. Um wenigstens eine Abschätzung des dadurch verursachten Fehlers zu gewinnen, wurde die Streuverteilung zu größeren Winkeln extrapoliert. Die Ringe geben außen praktisch keinen Beitrag, und der Untergrund wurde durch eine Kurve der Gestalt

$$\frac{const}{(\vartheta_o^2 + \vartheta^2)^2}$$

stetig fortgesetzt. Daraus läßt sich ein geschätzter Wert für den Teil der Untergrundintensität bestimmen, der bei der Messung des ungefilterten Diagramms nicht erfaßt wurde. Einige Zahlenwerte sind in der Tabelle 7 unter ΔW_u aufgeführt.

Die Meßwerte zeigen folgende interessanten Sachverhalte:

D	E_o	$W_{elastisch}$ Primär	Ringe	Untergr.	$W_{unelastisch}$ Primär	Ringe	Untergr.	ΣW_i	ΔW_u	σ_a	σ_b	σ_c	d_a	d_c
130 Å	42 kV	24	3,9	14	5,7	1,6	39	88	—	0,16	0,39	0,9	180 Å	700 Å
		22	3,2	12	—	—	—	—	—	0,14	0,37	1,0	160	750
		21	3,1	12	4,6	0,9	34	76	—	0,15	0,40	1,0	170	800
	26	13	1,1	6,5	2,1	1,4	42	66	—	0,09	0,37	1,6	70	800
240	48	13	2,8	13	6,2	0,7	38	70	15	0,21	0,59	1,2	380	1050
	36	10	2,7	13	3,2	1,2	36	65	20	0,27	0,68	1,4	420	900
		8,3	2,4	13	3,5	0,9	37	65	20	0,29	0,82	1,4	450	900
	25	4,0	1,2	8,4	1,3	0,5	42	57	40	0,30	0,93	2,0	400	1000
		3,9	1,0	7,4	—	—	—	—	—	0,26	0,91	2,1	350	1050
		5,8	1,4	7,9	1,3	0,6	38	55	40	0,24	0,72	1,9	320	950

T a b e l l e 7

Intensität des Primärstrahls, der Ringe und des Untergrundes in den elastischen bzw. unelastischen Streudiagrammen, bezogen auf eine einfallende Intensität 100, für die Folienzustände 8 und 10 bei verschiedenen Elektronenenergien E_o. Ferner sind angegeben: Die Summe aller bei der Messung erfaßten Elektronenintensitäten ΣW_i, ein geschätzter Wert für den nicht erfaßten Streuanteil ΔW_u bei großen Winkeln (s. Text), die Streuquerschnitte σ_i der Folie für die drei im Text genannten Streuprozesse und die daraus berechneten Schichtdicken d_i.

1) Beim Durchtritt durch die Folie wird der Primärstrahl je nach Strahlspannung und Kristallitgröße auf etwa 4 bis 25 % geschwächt. Wie zu erwarten, nimmt diese Schwächung mit zunehmender Strahlspannung ab.
2) Diese Schächung beruht auf reiner Streuabsorption. ΔW_u ergänzt nämlich ΣW_i größenordnungsmäßig auf 100 %.
3) Zwischen 40 und 50 % der Elektronen werden unelastisch gestreut, während der elastisch gestreute Anteil (einschließlich Primärstrahl) nur etwa 10 bis 40 % beträgt.
4) Je nach Strahlspannung werden nur etwa 1 bis 6 % der einfallenden Elektronen in den Interferenzen wiedergefunden, der übrige gestreute Teil befindet sich im Untergrund.

Die Interpretation dieser Zahlen erfolgt nach den im Abschnitt B I angegebenen Formeln (6), die mit den auf Seite 8 genannten Vorbehalten zu betrachten sind.

Man gewinnt so die Streuwahrscheinlichkeiten für die Folie für die drei Streuprozesse:

σ_a für die elastische Interferenzstreuung,
σ_b für die elastische Untergrundstreuung,
σ_c für die unelastische Streuung.
(Zahlenwerte in Tabelle 7).

Da σ die Bedeutung einer mittleren Stoßzahl hat, erkennt man, daß bei der vorliegenden Schichtdicke die gefilterte Streuverteilung praktisch durch einzelne Stöße entsteht, während in der ungefilterten Streuverteilung die Mehrfachstreuung eine größere Rolle spielt.

Auffällig ist es, daß σ_b, die Streuwahrscheinlichkeit für die elastische Untergrundstreuung, wesentlich größer ist als σ_a. Selbst wenn man berücksichtigt, daß eine amorphe Substanz etwa das doppelte Streuvermögen einer kristallinen Substanz gleicher Ordnungszahl und gleicher Schichtdicke besitzt, zwingt der große Wert von $\frac{\sigma_b}{\sigma_a}$ zu der Annahme einer ganz beträchtlichen diffus streuenden Substanzmenge (vergl. Abschnitt D VI).

Um die Werte von σ_a und σ_c mit den Aussagen der Theorie vergleichen zu können, werden nach der Beziehung $d = \Lambda \cdot \sigma$ aus den freien Weglängen Λ_a und Λ_c (Tabellen 4 und 5) diejenigen Schichtdicken d_a und d_c berechnet, die man annehmen muß, um die gemessenen Streuintensitäten theoretisch zu erklären (Tabelle 7).

Bei der Betrachtung der Werte d_a und d_c hat man im Auge zu behalten, daß die aus den Experimenten berechneten Werte σ_a und σ_c wegen des schlecht definierten Streukörpers nicht sehr sicher sind, und daß die theoretischen Werte der freien Weglänge für die unelastische Streuung nur Näherungswerte sind.

Für D = 240 Å sind die Werte d_a unabhängig von der Spannung und streuen nur um ±15 % um den Mittelwert 390 Å. Die Ergebnisse dieser Meßreihe scheinen also zuverlässiger zu sein, als diejenigen für D = 130 Å, bei denen die Spannungsabhängigkeit von d_a auf Inhomogenitäten der untersuchten Folienstelle hinweist.

Für d_c ergibt sich ein wesentlich größerer Wert als für d_a. Zur Erklärung dieses Sachverhalts kommen vor allem folgende Ursachen in Frage: Erstens trägt nicht nur der kristalline Teil der Schicht (Dicke d_a) zur unelastischen Streuintensität bei, sondern auch der amorphe Teil, der sicher nicht dünn ist ($\sigma_b > \sigma_a$! Für diesen Teil dürfte streng genommen nicht Λ_c des Al verwendet werden.), und zweitens ist es möglich, daß die Plasmatheorie die unelastischen Streuprozesse nicht mit genügender Genauigkeit beschreibt *).

Aus der Durchlässigkeit der Folie für sichtbares Licht wurde eine Schichtdicke von rund 200 Å ermittelt. Wenn man bedenkt, daß auch dieser Wert sehr empfindlich vom Mikroaufbau der Folie abhängt, und wenn man annimmt, daß im wesentlichen der metallische Teil das Licht absorbiert, wiegt der Unterschied von einem Faktor 2 gegenüber d_a nicht allzu schwer.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wegen des schlecht definierten Streukörpers die Aussagen der Theorie über die abso-

*) Hierauf deutet z. B. auch die Form der Energiespektren (Fig. 4) hin, die nicht nur aus diskreten Maxima bestehen.

luten Streuintensitäten zwar nicht quantitativ geprüft werden können, daß sich aber die immerhin recht komplizierten Meßergebnisse durch Annahme plausibler Werte für die Schichtdicke recht gut erklären lassen.

III. Die relativen Ringintensitäten.

a) Vergleich mit der kinematischen Streuformel.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen wurden zu dem Zweck durchgeführt, die kinematische Streuformel Gl. (9) zu prüfen. Dazu müßte eigentlich die elastisch in den Al - Kristalliten gestreute Intensität gemessen werden. Da diese in praxi durch die unelastische Streuung modifiziert ist, benutzen wir statt dessen die Ringintensität der gefilterten Diagramme. Im Abschnitt D VII wird dann gezeigt werden, daß sich durch das Filtern das Verhältnis der Ringintensitäten nicht ändert.

Die Gesamtintensität eines Ringes ist nach der kinematischen Theorie (Gl. (9) und (10)) gegeben durch

$$I_R(g) = j_P \frac{\lambda^3}{\vartheta_g} \frac{2 p_g K N}{a^3} \left| f(\vartheta_g) \right|^2 e^{-2M} \qquad (9a)$$

Man sieht, daß bei der Bildung der Verhältnisse der Intensitäten der konstante Faktor $j_P \cdot KN \frac{2\lambda^3}{a^3}$ herausfällt. Somit können durch Messung der relativen Ringintensitäten die Werte der Funktion $e^{-2M} |f|^2 p_g/\vartheta_g$ an den Stellen ϑ_g bis auf einen gemeinsamen Faktor, dessen exakte Bestimmung nach den Erfahrungen des vorigen Abschnitts Schwierigkeiten macht, bestimmt werden.

Wir beziehen unsere Meßwerte auf den 220 - Ring und setzen den Atomformfaktor an dieser Stelle gleich 100. Aus der nach Abschnitt C III b bestimmten Fläche F_g unter dem Peak g wird dann der relative Atomformfaktor nach der Beziehung

$$\left| f_{Fg} \right|^2 = \frac{F_g p_{220}}{F_{220} p_g} \frac{|g|^2 \cdot 100}{8}$$ berechnet.

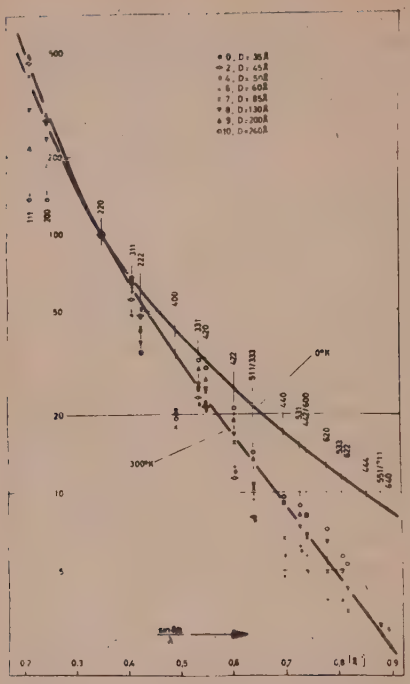


Fig. 5 . Übersicht über die Meßwerte des Atomformfaktors für verschiedene Kristallitgrößen und über die theoretischen Kurven ohne und mit Temperaturkorrektion.

Fig. 5 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse. Für die Darstellung wurde ein einfach logarithmischer Maßstab gewählt, um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß die relative Genauigkeit für alle Ringe etwa gleich ist. Jeder Punkt ist das Mittel aller bei einer Kristallitgröße erhaltenen Werte. Lediglich in den Fällen stärkerer Spannungsabhängigkeit des Ergebnisses wurde nur der bei 45 keV gemessene Wert angegeben. Die Zahl der Diagramme, die zur Berechnung jedes dieser Mittelwerte herangezogen wurde, liegt zwischen 20 und 50. Die Meßwerte sind schon mit der infolge des geringen Texturgrads der Folie notwendigen Korrektur versehen (Abschnitt D IV 1).

Zum Vergleich sind die theoretischen Atomformfaktorkurven nach Tomiie und Stam [11] ohne und mit Temperaturkorrektion (300°K) eingetragen. Es ist eindeutig, daß die Meßwerte im Mittel am besten durch eine temperaturkorrigierte theoretische Kurve beschrieben werden können.

Es treten jedoch an verschiedenen Stellen bemerkenswerte Abweichungen von der temperaturkorrigierten Kurve auf. Um diese Abweichungen genauer zu untersuchen, wird im Weiteren das Verhält-

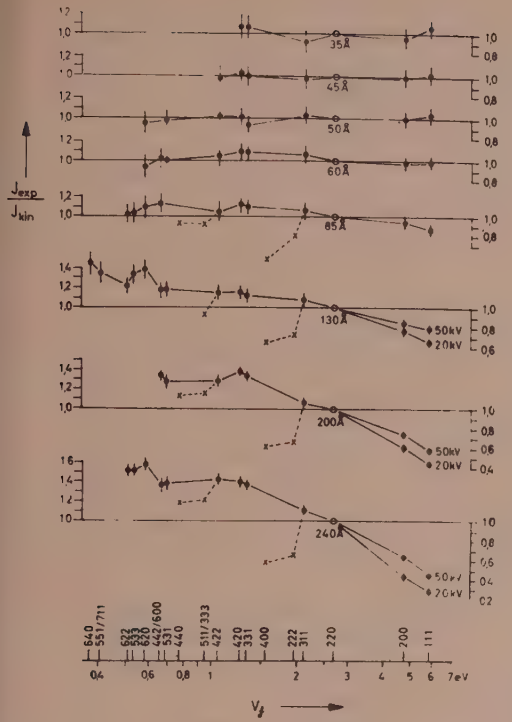


Fig. 6. Das Verhältnis I_{exp}/I_{kin} der gemessenen Reflexintensitäten zu den nach der kinematischen Theorie erwarteten für die verschiedenen Kristallitgrößen in Abhängigkeit vom Fourierkoeffizienten V_g des Kristallpotentials. Für die Reflexe höherer Ordnung (x) sind der Übersichtlichkeit wegen keine Fehler angegeben. Diese sind etwa aus Tabelle 9 zu ersehen.

---

nis der gemessenen Intensität zur kinematischen I_{exp}/I_{kin} in Abhängigkeit von der Kristallitgröße betrachtet.

In Fig. 6 ist dieses Verhältnis für die verschiedenen Kristallitgrößen dargestellt. Als theoretische Werte sind diejenigen für eine Objekttemperatur von 360°K benutzt, da diese mit den Messungen am besten verträglich sind. Das entspricht einer Objekterwärmung ΔT von rund 60°, die gut mit dem aus der Strombelastung berechneten Wert (Abschnitt C III a) übereinstimmt.

Die angegebenen Fehlergrenzen sind durch Addition der statistischen Streubreite der Meßergebnisse und des geschätzten systematischen Fehlers (Abschnitt D IV 4) erhalten worden.

Fig. 6 zeigt, daß für Kristallitgrößen unter 80 Å im hier benutzten Energiebereich zwischen 20 und 50 keV die kinematische Streuformel den experimentellen Befund richtig beschreibt: Die relativen Ringintensitäten können unabhängig von Kristallitgröße und Elektronenenergie aus dem Atomformfaktor berechnet werden.

Die Diskrepanzen bei größeren Kristalliten werden im nächsten Abschnitt besprochen.

b) Dynamische Effekte.

Auf Grund der theoretischen Überlegungen des Abschnittes B IV lassen sich die Abweichungen der gemessenen Intensitäten von den kinematischen bei großen Kristalliten (Fig. 6.) eindeutig als dynamische Effekte identifizieren. Es ist nämlich für die Ringe mit großem V_g (111 und 200) ein Anwachsen der Diskrepanz mit wachsender Wellenlänge und wachsender Kristallitgröße zu beobachten. Im folgenden sollen deshalb die Ergebnisse mit der von Blackman [10] aus der dynamischen Zweistrahlnäherung berechneten Gl. (15) verglichen werden.

Der theoretische Verlauf des Wertes I_{dyn}/I_{kin} mit V D nach Gl. (15) ist z. B. aus Fig. 8 Seite 40 zu ersehen. Ein Vergleich mit Fig. 6 zeigt, daß die Abhängigkeit der Meßwerte von V_g bei $D > 80$ Å qualitativ der theoretischen entspricht. (Durch die Anpassung der Meßwerte an den theoretischen Wert des 220 - Ringes ist nur der Ordinatenmaßstab mit einem gewissen Faktor multipliziert.)

Die Intensität der äußeren Ringe (kleines V_g) gehorcht bei allen Kristallitgrößen der kinematischen Formel und bei den inneren Ringen nimmt I_{exp}/I_{kin} mit wachsendem V_g und wachsendem D ab.

Die stärksten Einflüsse sind bei den Ringen 111 und 200 zu beobachten, und deren Abhängigkeit von D und λ soll hier genauer untersucht werden.

Mit D ist in den dynamischen Formeln die Dicke der Kristallite in Strahlrichtung gemeint, die nicht notwendig mit der aus der

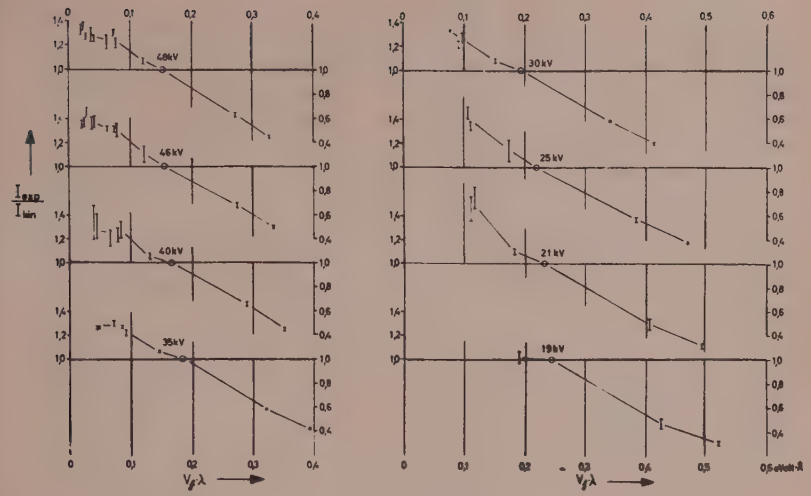


Fig. 7. Abhängigkeit der Werte I_{exp}/I_{kin} des Folienzustandes 10 von $V_g \cdot \lambda$ für die verschiedenen Meßreihen. Jeder Meßpunkt ist der Mittelwert aus 4 bis 10 Messungen; die vertikalen Striche deuten den statistischen Fehler des Mittelwertes an.

T a b e l l e 8

Folien-zustand	$D_{B\frac{1}{2}}^{220}$	$D_{B\frac{1}{2}}^{0}$	D_{dyn}
7	69 Å	86 Å	85 Å
8	106 Å	130 Å	130 Å
9	142 Å	195 Å	200 Å
10	160 Å	240 Å	240 Å

Vergleich der zur Erklärung der dynamischen Intensitätseffekte angenommenen Kristalldicken D_{dyn} mit den aus der Ringbreite gewonnenen Werten $D_{B\frac{1}{2}}^{220}$ und $D_{B\frac{1}{2}}^{0}$. (Abschnitt D V).

Ringbreite bestimmten mittleren Ausdehnung quer zum Strahl übereinstimmt. Deshalb wurde für jeden Folienzustand eine Kristallitgröße D_{dyn} so angenommen, daß damit der Verlauf I_{exp}/I_{kin} (V_g) für alle untersuchten Wellenlängen im Mittel optimal durch die

theoretische Kurve dargestellt werden kann. Zum Beispiel zeigt Fig. 7 die für den Folienzustand 10 bei verschiedenen Spannungen erhaltenen Resultate I_{exp}/I_{kin} ($V_{\varphi} \cdot \lambda$). D_{dyn} wurde nun so gewählt, daß damit alle diese Kurven im Mittel gut erklärt werden. In Tabelle 8 sind diese Werte von D_{dyn} mit den aus der Ringbreite bestimmten Werten $D_{B\xi}^{220}$ und $D_{B\xi}^{0}$ (Abschnitt D V) verglichen.

In Fig. 8 sind nun für den 111 - und den 220 - Ring die Werte I_{exp}/I_{kin} über $V_{\varphi}\, D_{dyn}\, \lambda$ aufgetragen und mit der theoretischen Kurve verglichen. Die gute Übereinstimmung ist sehr bemerkenswert im Hinblick auf die Vereinfachungen, die in der Theorie enthalten sind (vergl. Abschnitt B IV), wenn man bedenkt, daß Abweichungen bis zu einem Faktor 5 von den kinematischen Werten richtig wiedergegeben werden.

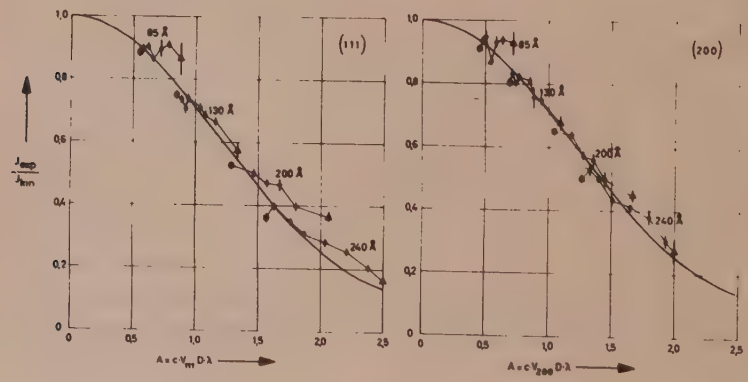


Fig. 8. I_{exp}/I_{kin} für 111 und 200 in Abhängigkeit von $2{,}09\ 10^{-2}\ [Å^{-2}\ \text{Volt}^{-1}]\ V_{\varphi}\, D_{dyn}\, \lambda$. Es ist $V_{111} = 5{,}81$ Volt, $V_{200} = 4{,}68$ Volt bei T = 360°K. D_{dyn} siehe Tabelle 8; λ ist aus der Spannung berechnet. I_{exp}/I_{kin} (220) wurde stets dem theoretischen Wert I_{dyn}/I_{kin} gleichgesetzt. Meßpunkte für gleiches D und verschiedene Spannungen sind miteinander verbunden (▲ = 20 kV, ■ = 50 kV). Ferner ist die theoretische Kurve Gl. (15) eingezeichnet.

Es sei noch angemerkt, daß die Reflexe höherer Ordnung (z.B. 222, 333 usw.) häufig im Vergleich zu den Nachbarringen mit ähnlichem V_g viel zu geringe Intensität besitzen (siehe Fig.6). Das kann qualitativ durch den dynamischen Mehrstrahlfall erklärt werden. Für das spezielle Beispiel des 333 - Ringes von Al hat Fujimoto [13] theoretisch gezeigt, daß der dynamische Mehrstrahleffekt sich bei wesentlich kleineren Werten von $\lambda \cdot D$ bemerkbar macht, als eine dynamische Beeinflussung der Intensität des 111 - Ringes auftritt.

Die Ergebnisse der relativen Intensitätsmessungen, die in diesem Abschnitt beschrieben wurden, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1) Bei den üblichen Strahlspannungen zwischen 20 und 50 kV und bei Kristalldicken unter 80 Å sind dynamische Einflüsse auf die Interferenzintensitäten von Aluminium zu vernachlässigen. Man kann daher bei Untersuchungen unter diesen Bedingungen die kinematische Theorie anwenden.
2) Im Rahmen der Reproduzierbarkeit der Messungen können dynamische Einflüsse bis zu sehr großen Abweichungen von den kinematischen Intensitätswerten überraschend gut durch die dynamische Zweistrahlnäherung beschrieben werden.
3) Für die praktische Anwendung ist es bedeutsam, daß hiernach die kinematischen Intensitätswerte und damit die Fourierkoeffizienten V_g des Kristallpotentials aus Messungen recht gut durch Extrapolation zu ermitteln sind, wenn die Kristalldicke bekannt ist. (Nach Tabelle 8 genügt jedoch die aus einer Ringbreite bestimmte Kristallitgröße nur für Abschätzungen). Andernfalls sollte sich aber durch Variation der Spannung und Extrapolation der relativen Intensität auf $\lambda = 0$ der gesuchte Wert ergeben [26].

Da die wesentliche Voraussetzung der benutzten Formeln die Gültigkeit der Zweistrahlnäherung ist, kann auf Grund der Abschätzung Seite 18 angenommen werden, daß diese Schlußfolgerung für alle Elemente oder Verbindungen gilt, die ähnliche Gitterkonstanten und V_g wie Al besitzen, also für Substanzen mit kleiner Kernladungszahl Z. Im Gegensatz dazu sind für größere Z nach der

genannten Abschätzung Abweichungen von den hier gefundenen einfachen Zusammenhängen zu erwarten, weil die Voraussetzung der Zweistrahlnäherung in gewissen λD - Bereichen verletzt wird.

Zum Abschluß dieser Betrachtungen sei noch ein kurzer Vergleich mit den Meßergebnissen anderer Autoren durchgeführt. Im allgemeinen verfolgte man mit den Intensitätsmessungen an Al den Zweck, den Atomformfaktor für Elektronenstrahlen zu ermitteln [27) - 30)], und zwar aus ungefilterten Debye-Scherrer-Diagrammen. Der Auswertung legte man die Annahme zugrunde, daß die Ringe gegenüber dem Untergrund überwiegend elastisch gestreute Elektronen enthalten *).

In keiner der genannten Arbeiten wurden systematisch Kristallitgröße oder Elektronenenergie variiert und obgleich die Messungen zum Teil Abweichungen von der kinematischen Theorie ergaben, wurden dynamische Effekte nicht in Betracht gezogen, um die Ergebnisse zu interpretieren.

Erst Kuwabara [31)] zeigte durch Intensitätsmessungen bei verschiedenen Kristallitgrößen, daß dynamische Intensitätseffekte auch bei Al eine Rolle spielen können. Insbesondere ergab sich, daß die scheinbare Übereinstimmung der Meßergebnisse von Yamzin [29)] mit der kinematischen Theorie durch eine zufällige Kompensation der dynamischen Effekte durch die Temperaturstreuung zu erklären ist.

Auch die sehr sorgfältigen Atomformfaktormessungen von Lennander [30)] an Al, die Abweichungen von den theoretisch erwarteten Werten ergaben, lassen sich durch Annahme einer Kristallitgröße D_{dyn}, die in der Nähe der aus der Ringbreite bestimmten Werte liegt, mit Hilfe der dynamischen Zweistrahlnäherung erklären.

c) Die Höhen der Peaks.

Im vorangehenden sind die Gesamtintensitäten der Ringe mit den Streutheorien verglichen worden. Das hat vom theoretischen Gesichtspunkt den Vorteil, daß weder Größen- und Formverteilung

*) Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der Abschnitte D I und D II bestätigt.

der Kristallite noch andere die Ringbreite beeinflussende Faktoren sich auf das Ergebnis auswirken können. Es wäre aber wesentlich bequemer, wenn statt dessen die Intensität im Ringmaximum verwendet werden kann. Außerdem könnte man dann eine größere Reproduzierbarkeit und Genauigkeit erreichen, weil die Höhen der Maxima wesentlich schwächer von den Unterschieden des interpolierten Untergrundes abhängen als die Flächen.

Um die Unterschiede zwischen den beiden Auswerteverfahren zu kennzeichnen, betrachten wir das Verhältnis der nach ihnen bestimmten relativen Atomformfaktoren, die Größe $|f_H|^2 / |f_F|^2$, die definitionsgemäß bei 220 den Wert 1 hat. Übrigens ist diese Größe gleichzeitig ein Maß für die Veränderung der integralen Breite von Ring zu Ring, die im Abschnitt D V noch behandelt wird.

Die Abhängigkeit der Größe $|f_H|^2 / |f_F|^2$ vom Ringradius zeigt systematische Effekte bei den Ringen 111 und 200 und auch bei den äußeren Ringen, wenn man zu größeren Kristalliten übergeht.

Fig. 9 zeigt einige Beispiele. Man kann daraus entnehmen, daß bei der Auswertung nach der Peakhöhenmethode systematische Fehler des Atomformfaktors von der Größenordnung 10 % vorkommen. Weil aber andererseits die Peakhöhenmessung genauer ist als die Flächenmessung, können die Werte von $|f_H|^2$ sehr gut dazu dienen, die Änderung der relativen Ringintensitäten bei der Variation gewisser Parameter, wie z. B. der Folienneigung gegenüber

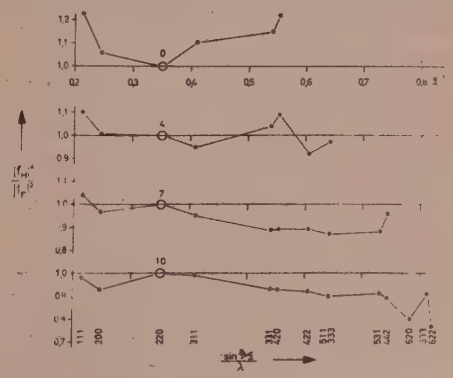


Fig. 9. Quotient der aus den Peakhöhen bzw. Peakflächen bestimmten relativen Atomformfaktoren für die Folienzustände 0, 4, 7 und 10.

dem Primärstrahl zu untersuchen, obwohl die wahren Werte aus $|f_F|^2$ entnommen werden müssen. Daher stützen sich die Untersuchungen im Abschnitt D IV über die Fehlerquellen zum Teil auf die Messung von $|f_H|^2$.

IV. Fehlerquellen.

Bei den Fehlern, die in die Messung der relativen Ringintensitäten und des Atomformfaktors eingehen, unterscheiden wir die statistischen Fehler, die sich auf die Reproduzierbarkeit des Ergebnisses auswirken, und die systematischen Fehler, für deren Abschätzung zusätzliche Messungen oder Überlegungen durchgeführt werden müssen.

Tabelle 9

Die statistischen Fehler der mittleren integralen Ringintensitäten in Prozent für einige Folienzustände und Spannungen.

Folienzustand:	0		2		6	8		10	
Spannung:	25	45	30	50	50	20	40	20	46 kV
Ring									
111	4	2	3	2	1	5	2	2	2
200	2	2	2	3	2	5	2	4	3
220	-	-	-	-	-	-	-	-	-
311	7	4	5	2	4	4	2	2	6
222	8	4	-	7	4	4	3	4	5
400	-	2	-	6	-	-	3	9	5
331	-	4	-	5	3	-	3	8	5
420	-	4	-	5	3	-	3	7	3
422	-	-	-	-	3	-	3	-	2

Die Ungenauigkeit der Ergebnisse infolge statistisch schwankender Fehlerquellen liegt meist unter 5 %. Tabelle 9 gibt einige willkürlich herausgegriffene Beispiele. Diese Fehler setzen sich aus den Beiträgen folgender Fehlerquellen zusammen:

1) Inkonstanz der Meßanordnung.
2) Verschmutzungseffekt der Folie. (Da das Diagramm von innen nach außen und zurück durchfahren wurde, hebt sich bei der Bestimmung eines Meßpunktes der zeitlich monotone Gang heraus.)
3) Ungenügende Reproduzierbarkeit beim Zeichnen des Untergrundes.
4) Ungenauigkeiten beim Ausmessen der Filme.

Der Punkt 3) hat vermutlich den stärksten Einfluß auf das Ergebnis.

Unter denjenigen Parametern, die einen systematischen Einfluß auf das Meßergebnis haben können, sollen zunächst ohne nähere Diskussion die genannt werden, deren Einfluß gegenüber den statistischen Fehlern vernachlässigbar klein ist, wie durch geeignete Experimente geprüft wurde:

1) Unterschiede in zwei entgegengesetzten Streurichtungen des Diagramms.
2) Die Zeitabhängigkeit der Meßwerte infolge der Folienverschmutzung.
3) Die Abhängigkeit von der Einstellung der Gegenspannung im Bereich $U_g = -2$ bis $+5$ Volt.
4) Die Nichtlinearität des Verstärkers.
5) Persönliche Fehler beim Ausmessen der Diagramme infolge der endlichen Strichbreite auf dem Registrierstreifen.

Die folgenden Parameter dagegen können das Ergebnis systematisch merklich verfälschen und sollen gleich näher besprochen werden:

1) Die Textur der Folie.
2) Der Teil der diffusen Temperaturstreuung, der beim Planimetrieren der Ringe mit erfaßt wird.
3) Unterschiede der dynamischen Effekte für verschiedene Folienstellen bei großen Kristalliten.
4) Fehler beim Zeichnen des Untergrundes.

1) Zur Abschätzung des Texturgrads der Folie in den verschieden oft getemperten Zuständen wurden die relativen Ringintensitäten auch bei gegenüber dem Primärstrahl geneigter Folie gemessen.

Als Beispiel zeigt Fig. 10 die Ergebnisse für den Folienzustand 9. Die Variation der Ringintensität mit α ist beim 200 - Ring am stärksten und beträgt zwischen 0 und 45° etwa 20 %.

Der Verlauf der verschiedenen Ringintensitäten mit α spricht dafür, daß es sich um eine 111 - Textur mit starker Verwacklung der Faserachse handelt. Unabhängig davon kann jedoch - wie im Abschnitt B II 3 erwähnt - aus dem Mittelwert der Messungen bei 0°, 15° und 30° eine Korrektion der Intensitätswerte auf den texturfreien Zustand vorgenommen werden.

Aus den verschiedenen Texturmessungen kann nicht mit Sicherheit geschlossen werden, ob der Grad der Vorzugsorientierung sich beim Tempern geändert hat. Deshalb werden alle Meßreihen mit den gleichen Korrekturtermen versehen, die als Mittelwert aus den zuverlässigsten Messungen (Folienzustände 8, 9, 10) erhalten wurden. Diese Terme sind in Tabelle 10 angegeben. Selbst wenn man annimmt, daß diese Korrekturen nur mit einer relativen Genauigkeit von 20 % bestimmt werden konnten, ist der Einfluß der Textur auf das Meßergebnis durch die Korrektur bis auf etwa 2 % herabgedrückt worden.

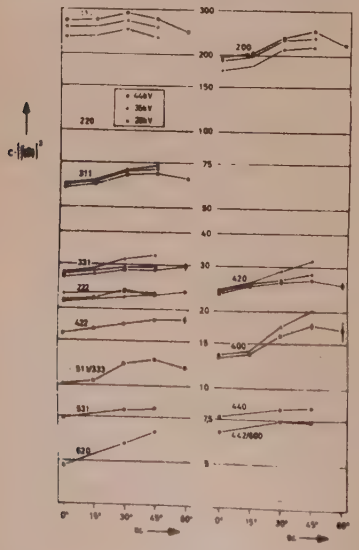


Fig. 10. Abhängigkeit der relativen Ringintensitäten (Peakhöhe) vom Neigungswinkel α der Folie gegenüber dem Primärstrahl. Folienzustand 9 bei drei Strahlspannungen.

ϑ		ϑ		ϑ		ϑ	
111	3,5	222	5	422	5	442, 600	6
200	10	400	10	511,333	12	620	12
220	0	331	4	440	0	533	10
311	7	420	7	531	5	622	6

T a b e l l e 1 0

Die zur Eliminierung des Textureinflusses an den Ringintensitäten aller Folienzustände angebrachten Korrekturen in Prozent.

---

2) Bei der theoretischen Betrachtung des temperaturkorrigierten Atomformfaktors wird angenommen, daß die gesamte diffuse Temperaturstreuung den Ringen verloren geht. Zur Abschätzung des Anteils, den entgegen dieser Annahme die Temperaturstreuung zu den integralen Ringintensitäten liefern könnte, diente die folgende Betrachtung (vergl. Fig. 11.):

Durch Anpassung des interpolierten Untergrundes zwischen den Reflexen wird ein Teil der Temperaturstreuung dem Untergrund und ein Teil dem Reflex zugeschrieben. Aus dem in Gl. (11) angegebenen Profil der Temperaturmaxima kann der letztere (in Fig.11

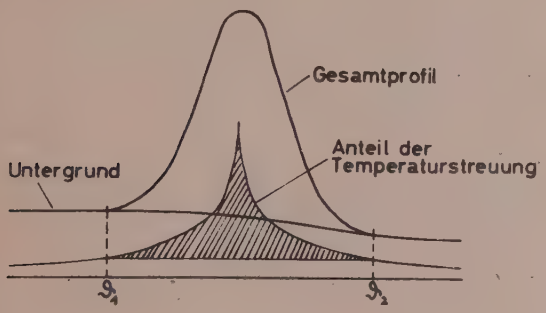


Fig. 11. Schematische Darstellung des bei der Integration des Gesamtprofils eines Ringes zwischen den Grenzen ϑ_1 und ϑ_2 erfaßten Teils der diffusen Temperaturstreuung.

ϑ :	111	200	220	311	222	400	331	420	422	511/333
ε_ϑ :	2	2,5	4,5	6	5	5	10	10	11	13 %

T a b e l l e 11

Anteil ε_ϑ der diffusen Temperaturstreuung an der integralen Ringintensität.

schraffierte) Intensitätsanteil für die in der praktischen Auswertung benutzten Integrationsgrenzen ϑ_1 und ϑ_2 berechnet werden. Man gelangt zu dem Ergebnis, daß im Mittel etwa die in Tabelle 11 angegebenen Anteile der Peakintensitäten auf Temperaturstreuung entfallen. In die Werte der auf den 220 - Ring bezogenen relativen Intensitäten geht allerdings nur die Differenz ein.

Da diese Betrachtung nur eine grobe Abschätzung des Temperatureinflusses darstellt, wurden keine entsprechenden Korrekturen an den Meßwerten angebracht. Es sollte nur auf die Möglichkeit dieses Einflusses hingewiesen werden.

3) Schwankungen der relativen Ringintensitäten von Folienstelle zu Folienstelle sind auf Grund der Theorie nur beim Vorliegen dynamischer Effekte zu erwarten. Eine Kontrollmessung ergab, daß im Folienzustand 9 an drei verschiedenen Stellen leichte Unterschiede in der relativen Intensität der starken Ringe festzustellen sind. Diese lassen sich durch Unterschiede der mittleren Kristalldicke von 8 % erklären.

4) Wie mehrfach erwähnt, liegt die Hauptfehlerquelle der Messungen beim Zeichnen des Untergrundes. Zwar konnte eine ausreichende Reproduzierbarkeit erreicht werden, aber über die dabei eingehenden systematischen Fehler können nur Vermutungen angestellt werden, weil der wahre Verlauf des Untergrundes nicht bekannt ist.

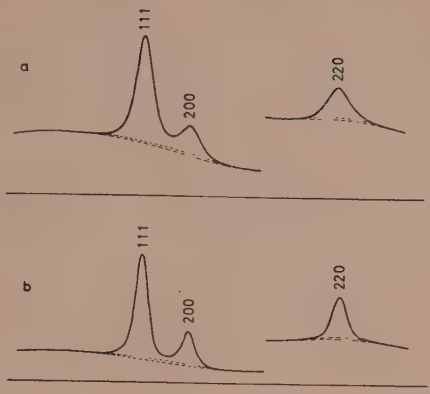


Fig. 12. Beispiele für verschiedene Möglichkeiten, in gefilterten Diagrammen den Untergrund abzutrennen. Spannung: 45 kV.
a) Folienzustand 0,
b) Folienzustand 6.

Fig. 12 zeigt einige Beispiele für die verschiedenen etwa gleich wahrscheinlichen Möglichkeiten, einen Untergrund einzutragen. Eine ausführliche Diskussion ergab, daß auf Grund dieser nicht vermeidbaren Unsicherheit die wahren relati-

T a b e l l e 1 2

Mögliche relative Verfälschung der integralen Ringintensitäten durch falsches Abtrennen des Untergrundes in Prozent.

Folien-zustand:	0	2	4	6	7	8	9 und 10
Kristal-litgröße:	35	45	50	60	85	130	200 und 240 Å
Ring							
111	3	4	5	6	3	1	1
200	5	5	5	5	3	2	1
220	-	-	-	-	-	-	-
311	7	-	-	4	4	4	1
222	-	-	-	-	-	-	-
400	-	-	-	-	-	-	-
331	7	5	4	4	3	2	1
420	8	5	4	4	3	2	1
422	-	5	5	8	8	2	1

ven Intensitäten um die in der Tabelle 12 angegebenen Beträge von den aus den Peakflächen ermittelten Werten abweichen könnten.

Es zeigt sich daran, daß diese systematischen Fehler bei kleinen Kristalliten die Sicherheit des Ergebnisses stärker beeinflussen als die statistischen Fehler (Tabelle 9).

Es sei noch hinzugefügt, daß sich die Unsicherheit des Untergrundes auf das Ergebnis der Höhenmessung der Peaks etwa nur halb so stark auswirkt wie auf die Flächenmessung.

V. Ringbreiten und Kristallitgröße.

Die Bestimmung der Kristallitgröße könnte prinzipiell aus der integralen oder der Halbwerts - Breite der Ringe nach der Scherrerformel Gl. (13) Seite 13 erfolgen. In praxi ist jedoch die Breite der Ringe nicht allein durch die Kristallitgröße bestimmt, sondern es können noch folgende Effekte, die z. T. schon erwähnt wurden, einen Einfluß ausüben:

1) Abweichungen der Kristallitform von der Kugelgestalt, die eine charakteristische Variation der Breite von Ring zu Ring bewirken würden.
2) Die Größenverteilung der Kristallite, die gegenüber dem Fall einer einzigen mittleren Größe alle Ringe in der gleichen Weise schmaler erscheinen läßt.
3) Innere Gitterverzerrungen, die ein kontinuierliches Anwachsen der Ringbreite mit dem Radius verursachen würden (siehe Abschnitt B III). (Ein Einfluß von Stapelfehlern, der zu einer diskontinuierlichen Variation führen würde, ist bei Al wegen der großen für die Bildung der Stapelfehler notwendigen Energie [32] nicht zu erwarten.
4) Der Anteil der diffusen Temperaturstreuung in den Ringen.
5) Dynamische Effekte. Diese sind nur bei den Ringen von Bedeutung, von denen auf Grund der oben beschriebenen Messungen bekannt ist, daß auch ihre Intensitäten dynamisch beeinflußt sind.
6) Die Breite des Meßspalts und die des Primärstrahls am Ort des Spalts.

Zunächst soll hier das Verfahren beschrieben werden, nach dem die Elimination der unter 6) genannten apparativen Verbreiterung erfolgte: Die integrale oder die Halbwerts - Breite des Ringes am Ort der Meßblende nennen wir b, und eine fiktive Spaltbreite a bestimmen wir so, daß diese zugleich den Einfluß der wahren Spaltbreite und den der Breite des Primärstrahls wiedergibt, also das Auflösungsvermögen kennzeichnet. Für die durch den Meßvorgang verfälschte Breite b' gilt dann näherungsweise

$$\frac{b' - b}{b} = A\,(a/b)^2 \quad , \quad \text{für } a/b \leq 1{,}2 \quad , \qquad (19)$$

und zwar sowohl für die integrale als auch für die Halbwerts-Breite. A ist darin eine vom Ringprofil abhängige Konstante von der Größenordnung 1/4.

Da b nach der Scherrerformel $b = L\,\lambda/D$ von der Wellenlänge λ abhängt, während a konstant ist, hängt auch die apparative Ringverbreiterung von λ ab. Bezeichnet man nämlich die aus b' berechnete Kristallitgröße mit D', so gilt:

$$\frac{1}{D'} = \frac{1}{D}\left(1 + \frac{A}{L^2}\,\frac{a^2 D^2}{\lambda^2}\right) = \frac{1}{D} + 150\left[\frac{V}{\text{Å}^2}\right]\frac{A \cdot D \cdot a^2 \cdot U_e}{L^2} \qquad (20)$$

Diese Beziehung rechtfertigt also eine Elimination der apparativen Verbreiterung durch lineare Extrapolation auf die Beschleunigungsspannung $U_e = 0$. Die Konstante A wird dabei am besten aus der U_e- Abhängigkeit von D' bestimmt.

Die auf diesem Wege aus der Halbwertsbreite der verschiedenen Ringe β erhaltenen "Kristallitgrößen" $D_B(\beta)$ zeigt Fig. 13. Die Werte zeigen eine Abhängigkeit von $1/\beta$, die durch die Überlagerung der Effekte 1) bis 5) (Seite 50) entsteht.

Am auffälligsten ist die monotone Abnahme mit dem Ringradius. (Diese Tendenz ist auch in ungefilterten Diagrammen zu bemerken und wird z. B. in [30] erwähnt.) Eine Erklärung für diese kontinuierliche Ringverbreiterung wäre möglich, indem man ent-

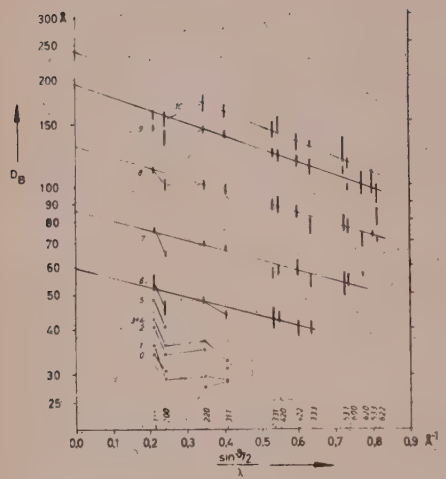


Fig. 13. Variation der aus der Halbwertsbreite der Ringe bestimmten Kristallitgrößen D_B mit dem Ringradius. (Folienzustände 0 bis 10.)

weder Gitterverzerrungen oder einen Einfluß der Temperaturstreuung annimmt *). In beiden Fällen erscheint es gerechtfertigt, diesen Einfluß durch Extrapolation auf den Ringradius 0 zu eliminieren, und die so erhaltenen Werte $D^o_{B\frac{1}{2}}$ wurden in Tabelle 8 (Seite 39) angegeben.

Weiterhin treten in Fig. 13 bei den inneren Ringen aller Folienzustände systematische Abweichungen vom linearen Verlauf in Erscheinung, die vielleicht durch die Kristallform bedingt sind.

Schließlich scheint bei den Ringen 111 und 200 der Folienzustände 9 und 10 eine dynamische Verbreiterung vorzuliegen.

Um zu zeigen, daß die Unterschiede zwischen integraler Breite β_i und Halbwertsbreite $\beta_{\frac{1}{2}}$ zum Teil recht groß sind, ist in Fig. 14 der Wert von $c_\beta = \beta_i/\beta_{\frac{1}{2}}$ für einige Ringe über $D^o_{B\frac{1}{2}}$ aufgetragen. Es ist ein eindeutiger Gang mit der Kristallitgröße vorhanden.

*) Bemerkenswerterweise genügen alle Ring r a d i e n dem Braggschen Gesetz $\sin\vartheta_{1/2} = c\cdot|\beta|$ bis auf einen unbestimmten Faktor mit einer Genauigkeit von $5\cdot10^{-4}$. Dies ergab sich durch Ausmessung einer photographischen Aufnahme des Interferenzbildes von Folienzustand 10, die dankenswerterweise Herr Dipl.-Phys. J. Ungelenk in einer Feinstrahlapparatur 33) herstellte.

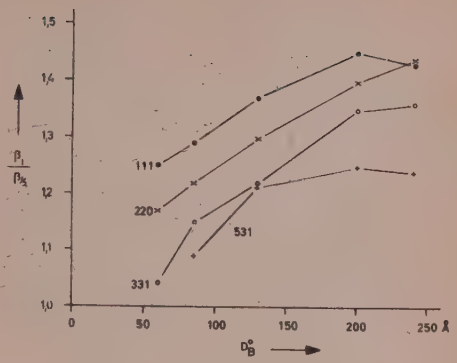


Fig. 14. Das Verhältnis c_β von integraler Breite β_i zu Halbwertsbreite $\beta_{\frac{1}{2}}$ für einige Ringe in Abhängigkeit von der Kristallitgröße D_B^o . Der Einfluß der Spaltbreite auf β_i und $\beta_{\frac{1}{2}}$ ist durch Extrapolation auf Strahlspannung 0 eliminiert.

Das deutet auf unterschiedliche Formen der Ringprofile in verschiedenen Temperungsstufen hin, die aber wegen des komplizierten Zusammenhanges mit Form - und Größenverteilung der Kristallite nicht interpretiert werden können.

VI. Der kontinuierliche Untergrund.

Die absoluten Intensitätsmessungen des Abschnitts D II haben gezeigt, daß die Gesamtintensität des kontinuierlichen Untergrundes im gefilterten Diagramm etwa fünf mal so groß ist wie die der Ringe. Die genauere Winkelverteilung der Intensität ist in Fig. 15 für drei verschiedene Spannungen halblogarithmisch dargestellt.

Die geringfügigen Unterschiede des Verlaufs zeigen, daß bei niedrigeren Spannungen die Mehrfachstreuung stärker ins Gewicht fällt als bei höheren, wie das auch zu erwarten ist. Denn nach Tabelle 7 Seite 32 wächst zwischen 48 und 25 kV das Verhältnis von Zweifach- zu Einfachstreuung von $\frac{\sigma_b}{2} = 0{,}3$ auf $\frac{\sigma_b}{2} = 0{,}5$.

Die breiten Maxima der Verteilung legen die Vermutung nahe, daß es sich um Streuung in einer amorphen Substanz handelt. Aus der guten Übereinstimmung mit den Maxima des amorphen Al_2O_3 [34)]

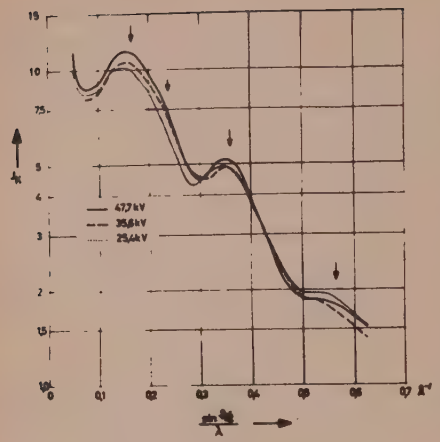


Fig. 15. Verlauf des kontinuierlichen Untergrundes im gefilterten Streudiagramm des Folienzustandes 10 halblogarithmisch bei drei Spannungen. Die Pfeile geben die von Kerr [34] gefundenen Lagen der Maxima in der Streuverteilung von amorphem Al_2O_3 an. Die Kurven sind auf gleiche Gesamtintensität innerhalb $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} = 0{,}55\ Å^{-1}$ normiert.

schließen wir, daß zum mindesten der größte Teil des Untergrundes von der elastischen Streuung im Oxyd der Folie herrührt. Die folgende Diskussion anderer Entstehungsmöglichkeiten soll diese Aussage stützen:

1) Durch einen Leerversuch konnte gezeigt werden, daß bei der benutzten Versuchsanordnung die Streuung an den Blendenrändern und den Stegen des Lectromeshs unmeßbar schwach ist [22].
2) Wenn man die gesamte Untergrundintensität durch elastische Mehrfachstreuung an Al - Kristalliten erklären wollte, müßte man erstens unvernünftig große Schichtdicken annehmen und zweitens würde man erwarten, daß sich das Intensitätsverhältnis von Ringen und Untergrund stärker mit der Spannung ändert, als es der Fall ist. Drittens ist schließlich die genauere Form des Untergrundes kaum durch Mehrfachstreuung zu verstehen.

Es ist also notwendig, einen nicht kristallinen Teil der Schicht für die Entstehung des Untergrundes verantwortlich zu machen, wodurch die theoretische Betrachtung des Abschnittes B I und ihre Anwendung in Abschnitt D II gerechtfertigt sind. Dort hatte sich gezeigt (Tabelle 7), daß die Streuwahrscheinlichkeit σ_a für die Folie maximal 0,3 beträgt, so

daß nur ein sehr geringer Teil der Elektronen in der kristallinen Schicht mehrfach elastisch gestreut wird.

3) Die Streuung an den Wärmeschwingungen des Gitters erzeugt einen diffusen Untergrund. Eine Abschätzung ergab jedoch, daß dessen Gesamtintensität höchstens etwa 30 % der gesamten Ringintensität betragen kann, so daß auch dieser Beitrag hier unwesentlich ist.

4) Die Streuung an amorphen Fremdschichten, die infolge der starken Objektbelastung auf der Folie aufwachsen, kann ebenfalls nicht zur Erklärung des Untergrundes herangezogen werden, weil dieser schon vom Beginn der Untersuchungen an vorlag und sich erst nach sehr langen Bestrahlungszeiten (4 h) merklich änderte.

5) Der Beitrag der Streuung an Gitterfehlern und regellos in der Folie verteilten Atomen kann nicht abgeschätzt werden, weil über deren Anzahl nichts bekannt ist. Vermutlich würde sie jedoch nicht ausreichen, um die starke Intensität des Untergrundes zu erklären.

VII. Die unelastische Streuung.

Durch einen Vergleich gefilterter und ungefilterter Diagramme läßt sich der Einfluß der unelastischen Streuung auf den Intensitätsverlauf eines Interferenzbildes untersuchen.

Im Abschnitt D II sind die so bestimmten absoluten Intensitäten der unelastischen und der elastischen Streugruppe angegeben worden (Tabelle 7). Aus dem daraus abgeleiteten Ergebnis, daß die mittlere Stoßzahl σ_c für die unelastische Streuung etwa gleich 1 oder größer ist, kann man schließen, daß in der benutzten Folie ein großer Teil der Elektronen mehrfach unelastisch gestreut wird. Die theoretische Beschreibung der Winkelverteilung im ungefilterten Diagramm ist daher sehr kompliziert, und wir beschränken uns im wesentlichen auf die Darstellung der Meßergebnisse.

1) Zunächst soll der Streuuntergrund des unelastischen Diagramms besprochen werden, weil dies der intensivste Teil der Streuver-

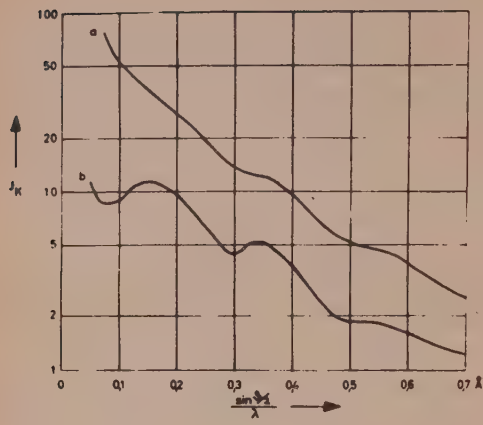


Fig. 16. Vergleich der Untergrundkurven des ungefilterten (a) und des gefilterten (b) Streudiagramms für den Foliezustand 10 bei 48 keV. Intensität I_K logarithmisch in willkürlichen Einheiten.

teilung ist. Auf die Intensität und Form der Ringe wird unter 2) und 3) eingegangen.

In Fig. 16 ist der Verlauf des ungefilterten Untergrundes mit dem des gefilterten verglichen (siehe auch Fig.4.). Man sieht, daß im äußeren Winkelbereich ($\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} > 0{,}2$ Å^{-1}) die beiden Kurven ungefähr zueinander proportional sind (logarithmischer Maßstab!), nur sind die Maxima und Minima der ungefilterten Streuverteilung nicht so ausgeprägt. Vermutlich wird daher die Winkelabhängigkeit der unelastischen Streuintensität in diesem Bereich hauptsächlich durch die Winkelverteilung der elastischen Streuprozesse bestimmt, während bei den unelastischen Streuakten nur Energie abgegeben wird und keine wesentliche Winkelablenkung erfolgt.

In der Umgebung des Primärstrahls dagegen ($\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} < 0{,}2$ Å^{-1}) wächst der unelastische Streuanteil relativ zum elastischen stark an. Es macht sich also überwiegend die mehrfache unelastische Streuung der Primärelektronen geltend. (Vergl. auch die Energiespektren Fig. 4.)

2) Aus den Ergebnissen des Abschnitts D II geht hervor, daß in den Ringen des ungefilterten Diagramms insgesamt zwischen 30 und 60 % unelastisch gestreute Elektronen enthalten sind. Um zu prüfen, ob dieser Anteil in allen Ringen eines Diagramms der

gleiche ist, werden die relativen integralen Ringintensitäten des ungefilterten und des gefilterten Diagramms miteinander verglichen. Tabelle 13 zeigt als Beispiel für den Folienzustand 10 daß das Verhältnis I_{gef}/I_{ungef} innerhalb der Fehlergrenzen nicht systematisch von 1,0 abweicht. Derselbe Sachverhalt wurde auch bei den anderen Folienzuständen gefunden. Die Meßgenauigkeit ist hier nur 15 % , weil die Verbreiterung der Ringe im ungefilterten Diagramm (Ziffer 3 dieses Abschnitts) das Abtrennen der Ringe vom Untergrund sehr erschwert.

Damit ist gezeigt, daß relative Intensitätsmessungen der Ringe in gefilterten Diagrammen durchgeführt werden können, ohne durch das Abfiltern der unelastisch gestreuten Elektronen eine Verfälschung des Ergebnisses befürchten zu müssen. Man kann sogar annehmen, daß die gefilterte Streuverteilung bis auf einen konstanten Faktor mit der von der Streutheorie ohne Berücksichtigung der unelastischen Streuung beschriebenen elastischen Verteilung übereinstimmt. Was demnach die Breite der Interferenzmaxima anbetrifft, so sollte sie im gefilterten Diagramm besser mit der aus der Kristallitgröße berechneten übereinstimmen als im ungefilterten Diagramm.

T a b e l l e 1 3

Quotient der relativen (auf 220 bezogenen) Ringintensitäten des gefilterten und des ungefilterten Diagramms. Es sind die Mittelwerte von Messungen am Folienzustand 10 bei drei verschiedenen Spannungen angegeben. Die aus der Streubreite der Einzelwerte ermittelte Genauigkeit ist etwa ± 15 %.

$\S$	$\frac{I_{gef}}{I_{ungef}}$	$\S$	$\frac{I_{gef}}{I_{ungef}}$	$\S$	$\frac{I_{gef}}{I_{ungef}}$	$\S$	$\frac{I_{gef}}{I_{ungef}}$
111	0,91	222	1,24	422	1,07	442	0,97
200	1,00	400	1,10	511	1,14	620	1,15
220	1,00	331	0,92	440	1,24	533	1,20
311	1,02	420	0,95	531	0,95	622	1,11

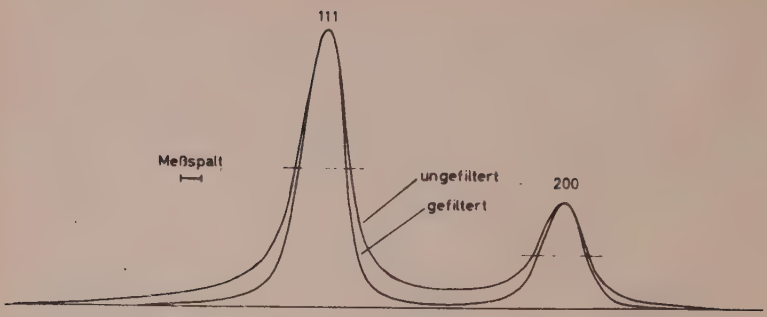


Fig. 17. Vom Untergrund abgetrennte gefilterte und ungefilterte Profile der beiden innersten Ringe des Folienzustandes 8. Sie sind auf gleiche Höhe des Maximums 111 normiert.

---

3) Durch den hohen Prozentsatz unelastisch gestreuter Elektronen in den Ringen wird das Profil der Ringe stark verändert. Fig. 17 gibt einen Vergleich gefilterter und ungefilterter Profile. Selbst dieses mit breitem Meßspalt aufgenommene Bild zeigt einen Unterschied der Halbwertsbreiten von 20 %. Aus der noch viel stärkeren Beeinflussung des Profils im unteren Bereich ist zu ersehen, daß das Abtrennen der Ringe vom Untergrund im ungefilterten Diagramm mit wesentlich größeren Unsicherheiten behaftet ist als im gefilterten Diagramm.

Um etwas genauere Aussagen über die Vergrößerung der Halbwertsbreite zu gewinnen, wurde nach dem im Abschnitt D V beschriebenen Extrapolationsverfahren der Einfluß der Spaltbreite eliminiert. Da hierzu die Spannungsabhängigkeit der Ringbreite benötigt wird, ergibt sich eine von der Spannung unabhängige Verbreiterung. Andererseits wird wegen der Spannungsabhängigkeit des unelastischen Anteils in den Ringen die wahre Verbreiterung von der Spannung abhängen, weshalb unser Ergebnis nur als Anhaltswert zu betrachten ist.

Die Darstellung der gemessenen und reduzierten Werte $\beta_{ungef}/\beta_{gef}$ in Fig. 18 zeigt trotz der starken Streuung eine Zunahme der

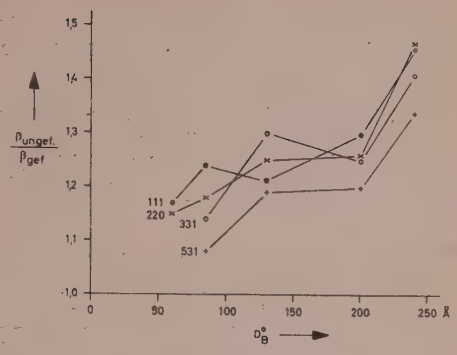


Fig. 18. Der Quotient der nach Gl. (20) reduzierten Halbwertsbreiten β einiger Ring im gefilterten und ungefilterten Diagramm, aufgetragen über der Kristallitgröße.

Verbreiterung mit der Kristallitgröße. Der unelastische Streuanteil verändert also verständlicherweise die schmalen Ringe der großen Kristallite stärker als die breiten Ringe der kleineren Kristallite. Nicht ganz so deutlich, aber doch feststellbar ist eine entsprechende Abnahme der Verbreiterung mit dem Ringradius infolge der Variation der Ringbreite, die im Abschnitt D V beschrieben wurde.

Wesentlich erscheint vor allem aber die Tatsache, daß bei Aluminium die Halbwertsbreite durch die unelastische Streuung um 20 bis 50 % vergrößert sein kann. Aus diesem Grunde sollten bei genaueren Untersuchungen von Ringprofilen [8] stets gefilterte Diagramme verwendet werden.

E. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE.

1) Es wird die Anwendung einer Gegenfeldanordnung zur Messung der Intensitäten in Debye-Scherrer-Diagrammen des Aluminiums beschrieben (C III). Durch Messung bei verschiedenen Auffängerpotentialen konnten Diagramme aufgenommen werden, in denen die unelastisch gestreuten Elektronen enthalten sind oder aus denen sie abgetrennt sind. Ein Vergleich zwischen diesen sog. ungefilterten und gefilterten Diagrammen zeigt, daß der kontinuierliche Untergrund beim Filtern schwächer wird, und daß die Ringe stärker und schärfer daraus hervortreten. Außerdem sind qualitative Unterschiede der Energie-

spektren der Streuelektronen im Primärstrahl und den Ringen gegenüber dem Untergrund zu bemerken (D I).

2) Durch Vergleich der Intensität des Primärstrahls mit den gesamten im Interferenzbild enthaltenen Intensitätsanteilen der elastischen und unelastischen Streugruppen wurden die Streuwahrscheinlichkeiten für die Folie bestimmt. Es wird versucht, diese mit den theoretischen Streuwahrscheinlichkeiten zu vergleichen unter der Annahme, daß die Folie homogen aufgebaut ist. Obwohl diese Forderung zum Teil nicht erfüllt ist, sind die Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment nicht übermäßig groß. Auffällig sind der ziemlich starke elastisch gestreute Untergrund und die hohe Intensität der unelastischen Streuung (D II).

3) Durch Tempern der Folie wurde die Größe der Al - Kristallite stufenweise verändert (C II) und bei jeder Kristallitgröße wurden bei verschiedenen Elektronenenergien die relativen Ringintensitäten des gefilterten Diagramms bestimmt. Ein Vergleich mit der Theorie zeigt, daß bei Kristallitgrößen unter 80 Å und Elektronenenergien zwischen 20 und 50 keV die kinematische Theorie anwendbar ist, während bei größeren Kristalliten Abweichungen auftreten, die überraschend genau durch die Zweistrahlnäherung der dynamischen Theorie zu beschreiben sind (D III). Die in die Messungen eingehenden Fehler werden ausführlich diskutiert. Während der Einfluß einer geringen Vorzugsorientierung der Kristallite weitgehend eliminiert werden konnte, bleibt das Abtrennen der Ringe vom Untergrund eine beträchtliche Unsicherheitsquelle (D IV).

4) Die Ausmessung der Ringbreiten ergibt für alle Kristallitgrößen eine gleichartige Zunahme mit dem Ringradius, die nicht eindeutig interpretiert werden kann. Die aus geeignet extrapolierten Breiten ermittelten Kristallitgrößen stimmen sehr gut mit den zur Erklärung der dynamischen Intensitätseffekte angenommenen Werten überein. Die Unterschiede zwischen integraler Ringbreite und Halbwertsbreite werden angegeben (D V).

5) Die Beeinflussung des Interferenzbildes durch die unelastische Streuung wurde durch Vergleich gefilterter und ungefilterter Streudiagramme untersucht. Sie besteht im wesentlichen in einer Verbreiterung der Ringe und einer Erhöhung des kontinuierlichen Untergrundes. Eine Veränderung der relativen integralen Ringintensitäten ist nicht zu bemerken (D VII).

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S.

1) G.Molière, Z.Naturforschg. 2a, 133, (1947) und 3a, 78, (1948)
2) F.Lenz, Z.Naturforschg. 9a, 185, (1954)
3) R.W.James, The Optical Principles of X-Ray-Diffraction, Bell & Sons, London 1954, Seite 193 ff.
4) B.E.Warren, Acta Cryst. 6, 803, (1953)
5) C.Menzel-Kopp u. E.Menzel, Z.Physik 142, 245, (1955) u. 144, 538, (1956)
6) A.R.Stokes u. A.J.C.Wilson, Proc.Camb.Phys.Soc. 38, 313, (1942)
7) M.v.Laue, Z.f.Krist. 64, 115, (1926)
8) T.B.Rymer u. F.J.Fayers, Phil.Mag. 3, 1137, (1958)
9) H.Bethe, Ann.Phys. 87, 55, (1928)
10) M.Blackman, Proc.Roy.Soc. A173, 68, (1939)
11) Y.Tomiie u. C.H.Stam, Acta Cryst. 11, 126, (1958)
12) S.Miyake, J.Phys.Soc.Japan, 14, 1347, (1959)
13) F.Fujimoto, J.Phys.Soc.Japan, 14, 1558, (1959) u. 15, 859, (1960)
14) D.Bohm u. D.Pines, Phys.Rev. 82, 625, (1951), 85, 338, (1952) und 92, 609, (1953)
15) R.A.Ferrell, Phys.Rev. 99, 647 (A), (1955)
16) S.Raimes, Rep.Progr.Phys. 20, 1, (1957)
17) A.W.Blackstock, R.H.Ritchie, R.D.Birkhoff, Phys.Rev. 100, 1078, (1955)
18) D.Gabor, Phil.Mag. 1, 1, (1956)
19) L.Marton, L.B.Leder, H.Mendlowitz, Advances in Electronics and Electron Physics, p.183, New York, Acad.Press, (1955)
20) H.Watanabe, J.Phys.Soc.Japan, 11, 112, (1956)

21) G.Meyer, Z.Phys.148,61,(1957)
22) M.Horstmann, Dissertation, Hamburg (1960)
23) H.Mayer, Physik dünner Schichten I, Wiss.Verlagsges. Stuttgart (1955),Seite 299
24) M.Horstmann u. G.Meyer, Z.Phys.159,563,(1960)
25) A.Winkelmann, Z.Angew.Phys.7,296,(1955) u. 8,218,(1956)
26) G.Honjo, Acta Cryst.10,533,(1957)
27) H.Mark u. R.Wierl, Z.Phys.60,741,(1930)
28) L.S.Ornstein,H.Brinkman,A.Hauer,T.Tol, Physica 5,693,(1938)
29) I.I.Yamzin, Trudy Inst.Arist.Akad.Nauk SSSR,5,69,(1949)
30) S.Lennander, Ark.Fysik,8,551,(1954)
31) S.Kuwabara, J.Phys.Soc.Japan,12,637,(1957)
32) H.Morimoto, J.Phys.Soc.Japan,13,1015,(1958)
33) H.Ehlers, Z.Naturforschg.11a,359,(1956)
34) I.S.Kerr, Acta Cryst.9,879,(1956)

Diese Arbeit wurde im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg angefertigt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. H. Raether, danke ich herzlich für Anregungen und großzügige Förderung der Arbeit. Herrn Dr. M. Horstmann bin ich für viele anregende Diskussionen zu Dank verpflichtet. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit durch die Bereitstellung verschiedener Geräte.

Ich versichere, daß ich die Arbeit selbständig durchgeführt und nur die im Literaturverzeichnis angegebenen Quellen benutzt habe.

Hamburg, im November 1960

Gerhard Meyer

L e b e n s l a u f.

Am 19. März 1932 wurde ich, Gerhard Meyer, als Sohn des wissenschaftlichen Rates am Physikalischen Staatsinstitut Hamburg, Dr. Hans Meyer und seiner Ehefrau Gabriele, geb. Fritz, in Hamburg geboren. Von 1938 bis 1942 besuchte ich die Allgemeine Volksschule am Rathsmühlendamm in Hamburg und anschließend die Oberschule für Jungen im Alstertal, die ich 1951 nach der Reifeprüfung verließ. Im Sommersemester des gleichen Jahres begann ich das Studium an der Universität Hamburg mit dem Hauptfach Physik und den Nebenfächern Mathematik, Chemie und Physikalische Chemie. Die Diplom - Vorprüfung legte ich im Juli 1953 ab. Nachdem ich das Studium in den folgenden beiden Semestern an der Universität und der Technischen Hochschule in München fortgesetzt hatte, begann ich im März 1955 im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Raether meine Diplomarbeit: "Messungen der Abhängigkeit der charakteristischen Energieverluste mittelschneller Elektronen beim Durchgang durch dünne Metallfolien von Folientemperatur und Streuwinkel". Im Anschluß an die Diplom - Hauptprüfung im Februar 1957 begann ich die vorliegende Dissertation.

Während meines Studiums in Hamburg und München besuchte ich Vorlesungen und Übungen der folgenden Herren Professoren und Dozenten:

Physik: Artmann, Auer, Bagge, Bopp, Buhl, Fleischmann, Gerlach, Goos, Kollath, Lenz, Meyer, Neuert, Raether, Schimank, Schröder, Steubing,
Mathematik: Behrens, Blaschke, Burau, Collatz, Weissinger, Witt,
Chemie: Bode, Heyns, Remy, Schlubach,
Physikalische Chemie: Knauer, Scheibe, Wicke.

Allen diesen Lehrern danke ich herzlich für die Förderung meines Studiums!

Hamburg, im November 1960

Gerhard Meyer